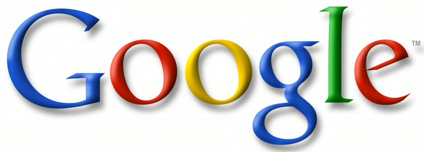
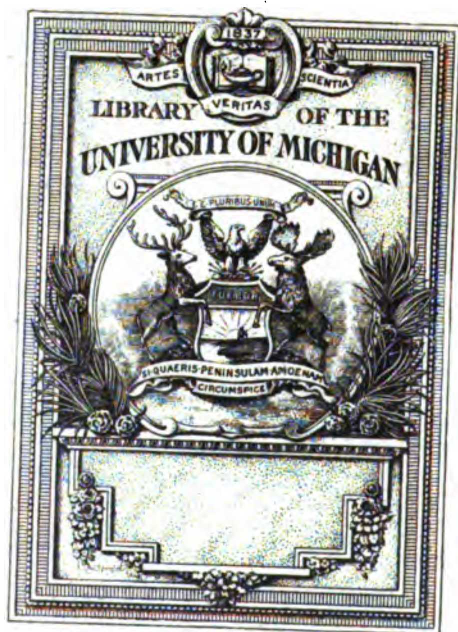
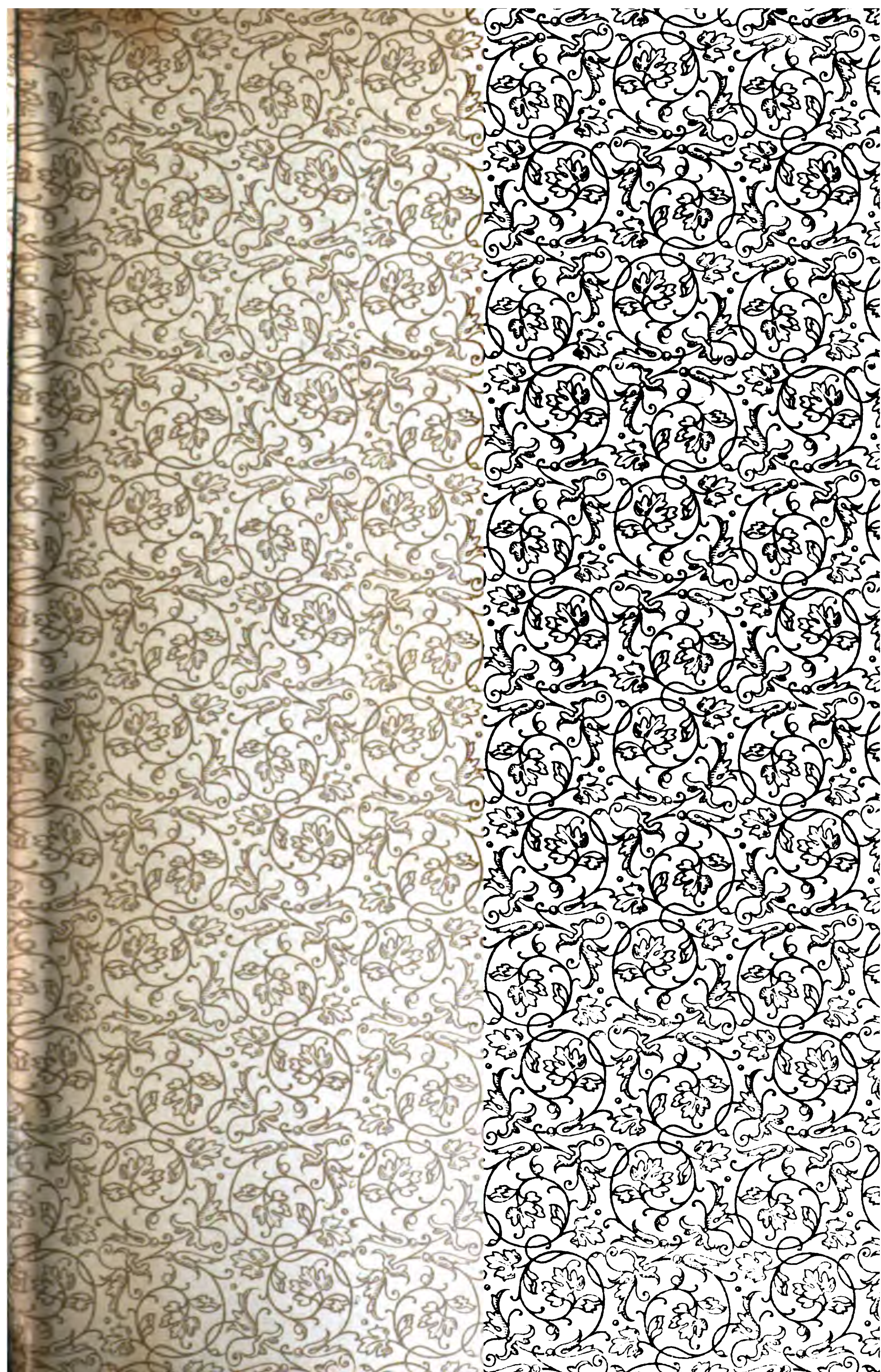



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1898

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1903

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1898

Zweiter Theil

Organische Chemie (einschliesslich der Analyse organischer Stoffe) bis einschliesslich Chinone

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1903

Inhaltsverzeichniſs des zweiten Theiles.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Nitroso- und Nitroderivate.

Alkohole.

Alkoholische Getränke.

Branntwein.

Bier.

Aether und Ester.

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Thierische und pflanzliche Fette, Wachsarten.

Oele.

Seifen. Wachsarten.

Thiosäuren.

Seite

Aldehyde.

Ketone.

Sulfone.

Kohlenhydrate, Pentosen und Hexosen.

Polysaccharide.

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Cyansäuren.

Säureamide.

Harnsäure. Purine.

Anilidosäuren. Anilide.

Alkohole.

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

Aldehyde.

Ketone.

Sulfone.

Diketone.

Organische Chemie.

Allgemeines.

P. Jacobson und R. Stelzner. Zur Frage der Benennung und Registrirung der organischen Verbindungen [1]). — Nach einem Vorschlag von M. M. Richter [2]) wurde bei den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft" eine neue Art der *Registrirung* eingeführt. Die Grundlage derselben bildet die Bruttoformel; die mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome werden in einer ganz bestimmten Reihenfolge („chemisches Alphabet"), die Ester, Chloride, Amide, Oxime u. s. w. werden bei ihren Stammsubstanzen aufgeführt. Die Neuerung wird in der vorliegenden Abhandlung eingehend begründet. Beispiel: Die Verbindung $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ kann Acetylbuttersäure, Acetonylpropionsäure, Ketocapronsäure, Methylpropylketoncarbonsäure genannt werden. Nach der officiellen Nomenclatur heifst sie Hexanonsäure. Im neuen Formelregister ist sie unter ihrer Bruttoformel, $C_6H_{10}O_3$, aufzusuchen. *Fa.*

Arthur Lapworth. Eine Grundlage zur allgemeinen Darstellung der intramolekularen Aenderungen in organischen Verbindungen [3]). — Fufsend auf den Theorien von Williamson [4]), Kekulé [5]) und Armstrong [6]), sucht Verfasser zu zeigen, dafs die Mehrzahl der Reactionen der organischen Chemie sich auf ein, höchstens zwei einfache Gesetze zurückführen läfst. Eine grofse Zahl von Literaturangaben wird zur Begründung herangezogen, so dafs sich die Abhandlung nicht auszugsweise wiedergeben läfst. Erwähnt sei nur, dafs die Beziehung zwischen *Tautomerie* und

---

[1]) Ber. 31, 3368—3388. — [2]) Tabellen der Kohlenstoffverbindungen, nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet. Berlin 1884. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 445—459; Chem. News 77, 9. — [4]) Theorie der Aetherbildung 1851. — [5]) Lehrbuch 1867. — [6]) Chem. Soc. J. 51, 258; JB. f. 1887, S. 708.

Desmotropie durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird: $R_\alpha M . R_\beta : R_\gamma \rightleftarrows R_\alpha : R_\beta . R_\gamma M$, wobei M eine labile Gruppe bedeutet, welche, unter gleichzeitigem Wechsel von einfacher und doppelter Bindung, vom α- zum γ-Atom wandert. *Fa.*

Emil Fischer. Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie [1]). — Um zu zeigen, dafs die räumliche Betrachtung des chemischen Moleküls bei der Erforschung mancher biologisch-chemischen Erscheinungen Nutzen bringen kann und dafs das weitere Studium der enzymatischen Processe berufen ist, die Anschauungen über den molekularen Bau complicirter Kohlenstoffverbindungen zu vertiefen, bespricht Verfasser nochmals im Zusammenhang seine in den Jahren 1894 und 1895 [2]) ausgeführten Arbeiten über die Configuration und enzymatische Spaltung der *Glycoside*, über Configuration und Enzymwirkung bei den *Polysacchariden*, über die *Enzyme der Hefe* und die Gährbarkeit der Polysaccharide. *Fa.*

L. Tschugaeff. Untersuchungen über optische Activität [3]). — Es wurde folgende Gesetzmäfsigkeit aufgefunden: Die *Molekularrotation* ($[M]_D = M.[\alpha]_D$) homologer Reihen wird von einem bestimmten Gliede dieser Reihe an constant, bezw. sie erleidet bei weiterem Zuwachs eintretender Massen nur sehr kleine Schwankungen. Die Untersuchung wurde experimentell durchgeführt mit den *Estern des Menthols* und *l-Borneols*, die erhaltenen Resultate sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d\frac{20}{4}$	Siedep./15 mm (i. D.)
Menthol	— 50,0°	— 78,0	—	—
Ameisensäurementhylester . .	— 79,52	— 146,3	0,9359	98°
Essigsäureester	— 79,42	— 157,3	0,9185	108
Propionsäureester	— 75,51	— 160,2	0,9184	118
n-Buttersäureester	— 69,52	— 156,9	0,9114	129
n-Valeriansäureester	— 65,55	— 157,3	0,9074	141
n-Capronsäureester	— 62,07	— 157,7	0,9033	153
n-Hexylsäureester	— 58,85	— 157,7	0,9006	165
n-Caprylsäureester	— 55,25	— 155,8	0,8977	175
Mittel, vom Essigsäureester ab		— 157,8	—	—

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 60—87. — [2]) JB. f. 1894, S. 1096, 2330 u. 2332; f. 1895, S. 1292. — [3]) Ber. 31, 360—368, 1775—1782.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d\frac{20}{4}$	Siedep./15 mm (i. D.)
l-Borneol	— 39,0°	— 60,0	—	—
Ameisensäureester	— 40,46	— 73,6	1,0058	97°
Essigsäureester	— 44,40	— 87,0	0,9855	107
Propionsäureester	— 42,06	— 88,2	0,9717	118
n-Buttersäureester	— 39,15	— 87,8	0,9611	128
n-Valeriansäureester	— 37,08	— 88,2	0,9533	139
n-Caprylsäureester	— 31,45	— 88,1	0,9343	175
Mittel, vom Essigsäureester ab	—	— 87,9	—	—

Auch die aus Literaturangaben berechneten Molekularrotationen anderer homologen Reihen, nämlich der *Ester* des *l-Amylalkohols*, der *activen Valeriansäure*, des *l-Menthylamins*, der *Glycerinsäure* und *Diacetylglycerinsäure*, der *Weinsäure* und des *β-Amyrins* sind mit dem obigen Gesetze im Einklang. Um der Ursache desselben auf den Grund zu kommen, wurde noch eine Reihe weiterer Menthylester untersucht:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d\frac{20}{4}$	Siedep./15 mm (i. D.)
Menthol	— 50,0°	— 78,0	—	—
Benzoylester	— 90,9	— 236,3	—	180°
Phenylacetylester	— 69,57	— 190,7	0,9874	197
Phenylpropionylester	— 56,21	— 161,9	0,9851	203
o-Toluylester	— 84,42	— 231,3	0,9972	191
m-Toluylester	— 87,94	— 241,0	0,9931	197
p-Toluylester	— 92,15	— 252,5	—	200

Aehnliche Resultate lieferten die entsprechenden Ester des *l-Amylalkohols*, deren Molekularrotation aus den Angaben von Guye und Chavanne [1]) berechnet wurden, sowie diejenigen der *optisch activen Glycerinsäure* [2]). Die Stellung der Phenylgruppe zu dem optisch activen Complexe übt somit einen sehr starken Einfluſs auf die Molekularrotation der betreffenden Ester aus: Je näher die Phenylgruppe dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ist, desto mehr wird die Rotation vermindert. Dagegen übt der Eintritt von Methylgruppen in den Benzolkern entweder überhaupt keinen oder sogar einen steigernden Einfluſs auf das Drehungsvermögen aus. Aehnlich wie die Phenylgruppe wirkt der Eintritt eines

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 177; JB. f. 1896, S. 157. — [2]) Vgl. Frankland und Mac Gregor, Chem. Soc. J. 1896, S. 104; JB. f. 1896, S. 160 und 727.

Schwefelatoms. Aus einem *activen Amylalkohol* mit $[\alpha]_D = -4{,}45^0$ wurden zwei metamere *Xanthogensäureester*: I. $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.S.CS.OC_2H_5$ und II. $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.O.CS.SC_2H_5$ dargestellt, welche folgende Zahlen finden liefsen:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d\frac{20}{4}$
I.	+ 15,02°	+ 28,8	1,0184
II.	+ 6,32°	+ 12,1	1,0167

Es gilt also wahrscheinlich folgendes allgemeine Stellungsgesetz: Je näher ein inactiver Substituent zu einem asymmetrischen Complexe sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung. Mit allmählicher Entfernung wird dieselbe stufenweise abgeschwächt, um schliefslich ganz zu verschwinden. Dieses Gesetz erklärt die Befunde bei homologen Reihen. *Fa.*

P. Walden. Materialien zum Studium der optischen Isomerie [1]). — Die Untersuchung ist eine erweiterte Zusammenstellung der Arbeiten des Verfassers, welche die von van 't Hoff und Le Bel aufgestellte Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu prüfen und die beobachteten Abweichungen zu erklären suchen. Der gröfste Theil der Arbeiten ist in den Jahresberichten bereits besprochen worden. Es sei hier daher nur das Fehlende noch nachgetragen. — I. Theil. 1. Abtheilung. *Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure* [2]). 2. Abtheilung: *Ueber die optische Activität des Tannins* [3]). Die von Schiff vorgeschlagene und allgemein angenommene Formel des Tannins enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, während dasselbe von Günther als stark rechtsdrehende Verbindung erkannt wurde. Verfasser bestimmte die specifische Drehung des reinsten Suchard'schen Tannins, welches er nach den sechs nachstehenden Methoden gereinigt und getrennt hatte, und erhielt folgende Gröfsen der specifischen Drehung in wässeriger Lösung, $c = 1$: Ausgangsproduct hatte $[\alpha]_D = +67{,}5^0$.

Methode A innen	Methode A auss.	Methode B innen	Methode B auss.	Meth. C	Methode D I.	Methode D II.	Meth. E	Meth. F	Präpar. v. Merck
$[\alpha]_D = +52^0$	42°	68°	21°	75°	69,5°	59,5°	75°	39°	15°

Methode A. Reinigung mittelst Dialyse durch einen Thoncylinder einer Lösung des Tannins in 90 proc. Alkohol. B. Statt des Thoncylinders wurde Pergamentpapier verwendet. C. Die wässerige Lösung des reinsten Präparates wurde mit Aether geschüttelt.

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 483—545, 632—675, 767—794. — [2]) Ber. 26, 210; JB. f. 1893, S. 759. — [3]) Vgl. Ber. 30, 3151—3156.

D. Fällung (I.) und Mutterlauge (II.), die durch Fällung des in Essigester gelösten Tannins mit Benzol entstanden waren. E. Reinigung durch Darstellung des Bleisalzes. F. Fractionirung mittelst Kochsalzlösung, Fällung und Reinigung mit Essigester. — Die gefundenen Zahlen beweisen, dafs das Tannin kein chemisches Individuum, sondern ein nicht einmal constantes Gemisch ist. Somit kann das optische Drehungsvermögen nicht zur Charakterisirung desselben dienen. Die Annahme der Beimischung einer activen Verunreinigung ist sehr wahrscheinlich; wegen des grofsen Molekulargewichtes des Tannins kann durch geringe Mengen der Beimischung erhebliches Drehungsvermögen bewirkt werden. — II. Theil. *Ueber optisch-active Halogenverbindungen* [1]). *d-Chlorbernsteinsäuredipropylester*, durch Einwirkung von PCl_5 auf Aepfelsäureester dargestellt, hat den Siedep. 148° bei 20 mm. Spec. Gew. $d_4^{20} = 1{,}0925$, $[\alpha]_D = +\ 25{,}63°$. *d-Chlorbernsteinsäurediisobutylester*, wie vorstehend gewonnen, siedet bei 17 mm zwischen 162 und 164°; $d_4^{20} = 1{,}0524$, $[\alpha]_D = +\ 21{,}57°$. *d-Chlorbernsteinsäurediamylester*, aus racemisirtem Amylalkohol dargestellt, hat den Siedep. 190° bei 25 mm, $d_4^{20} = 1{,}0319$; $[\alpha]_D = +\ 21{,}56°$. *d-Chlorbernsteinsäure-l-diamylester* siedet bei 187° bei 22 mm; $d_4^{20} = 1{,}0305$; $[\alpha]_D = +\ 25{,}15°$. Durch Auswaschen und abermalige Destillation sinkt das specifische Gewicht sowie das Drehungsvermögen. *l-Diamylester der inactiven Chlorbernsteinsäure* hat den Siedep. 187 bis 188° bei 22 mm; $d_4^{20} = 1{,}0314$; $[\alpha]_D = +\ 3{,}75°$. *l-Chlorbernsteinsäuredimethylester* siedet bei 110 bis 112° bei 10 bis 12 mm; $d_4^{20} = 1{,}2501$; $[\alpha]_D = -\ 42{,}32°$. Die *d-Brombernsteinsäure* liefs sich weder aus der entsprechenden Chlorverbindung, noch aus der Aepfelsäure herstellen. *d-Brombernsteinsäuredipropylester* vom Siedep. 153 bis 154° bei 18 mm; $d_4^{20} = 1{,}3010$, $[\alpha]_D = +\ 38{,}05°$. *d-Brombernsteinsäurediisobutylester* siedet bei 168° bei 16 mm; $d_4^{20} = 1{,}2394$; $[\alpha]_D = +\ 23{,}56°$. *Chloräpfelsäurediäthylester* wurde aus Weinsäureester in Chloroformlösung und Phosphorpentachlorid dargestellt. Er siedet zwischen 150 und 155° bei 11 mm; $d_4^{20} = 1{,}2530$; $[\alpha]_D = -\ 10{,}77°$. *Chloracetyläpfelsäurediäthylester*, aus dem vorhergehenden mit Acetylchlorid gewonnen, siedet bei 178 bis 180° bei 25 bis 27 mm; $d_4^{20} = 1{,}2062$; $[\alpha]_D = +\ 3{,}07°$. *Chloräpfelsäuredimethylester* (nicht ganz rein) siedet zwischen 128 und 130° bei 20 mm; $[\alpha]_D = -\ 2{,}5°$.

---

[1]) Ber. 28, 1287, 2766; JB. f. 1895, S. 1035—1039.

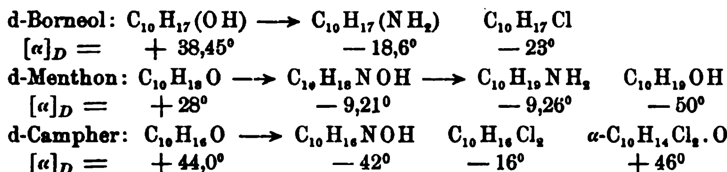
Die gefundenen Gröfsen der Drehungsvermögen der drei letzten Stoffe bestätigen die Annahme des Verfassers, dafs der Ersatz der OH-Gruppe an dem activen C-Atom durch Cl dieses Atom nicht inactiv macht, sondern ihm eine stärkere Drehung in entgegengesetzter Richtung mittheilt [1]). *Stereoisomere Chlorbrombernsteinsäuren* [2]). *d-Phenylchloressigsäuremethylester* siedet bei 20 mm zwischen 135 und 136°; $[\alpha]_D = + 107,55°$. *d-Chlorpropionsäureisobutylester* siedet bei 175 bis 177°; $d_4^{20} = 1,0312$; $[\alpha]_D = + 5,21°$. III. Theil. 1. *Die erste Methode zur gegenseitigen Umwandlung optischer Antipoden* [3]). 2. *Die zweite Methode zur gegenseitigen Umwandlung optischer Antipoden* [4]). Setzt man zu 50 g l-Brom-(oder Chlor-)bernsteinsäure, die in wenig Methylalkohol gelöst ist, 200 g einer 12 proc. methylalkoholischen Lösung von Ammoniakgas hinzu und erwärmt auf 40 bis 45°, so sieht man die Linksdrehung allmählich bis 0 abnehmen und in eine erhebliche Rechtsdrehung übergehen, deren Maximum in ungefähr 12 Stunden erreicht ist. Aus der Flüssigkeit scheidet sich in strahligen Krystallen das Ammoniumsalz, $NH_4.COO.CH_2CH.COO.NH_3$, aus. Aus demselben wurde durch Zusatz äquivalenter Menge Salzsäure die *d-Aminobernsteinsäure* vom Schmelzp. 148° isolirt. Dieselbe ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich im warmen Wasser. Bei $c = 3$, $[\alpha]_D = + 9,7°$. Verfasser schreiben derselben die Constitution

$$\begin{array}{l} CH_2.COO.NH_3 \\ CH.COOH \end{array}$$

zu. Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Baryt scheidet sich das wasserfreie Baryumsalz der Rechtsäpfelsäure ab. Seine specifische Drehung $[\alpha]_D = - 7,0°$. Die aus demselben dargestellte *d-Aepfelsäure* hat $[\alpha]_D = + 9,3°$. Beim Zusammenbringen gleicher Mengen dieser und der gewöhnlichen l-Aepfelsäure entsteht eine racemische Form. 3. *Ueber ein neues optisches Reagens auf die Hydroxylgruppe* [5]). — 4. *Die dritte Methode zur gegenseitigen Umwandlung optischer Antipoden* [6]). — Die dort beschriebenen Reactionen sind allgemein anwendbar für das asymmetrische Kohlenstoffatom, das mit einer NH_2-, OH-Gruppe oder mit Cl oder Br verbunden ist. Sie geben uns ein Mittel, aus einer activen Verbindung direct die beiden anderen Formen darzustellen. — Die-

[1]) Vgl. Zeitschr. physik. Chem. 17, 789; JB. f. 1895, S. 261 f., 1035 ff.; Zeitschr. physik. Chem. 20, 569; JB. f. 1896, S. 150 ff., 691. — [2]) Ber. 30, 2883; JB. f. 1897, S. 1251. — [3]) Ber. 29, 133; JB. f. 1896, S. 150 ff., 691. — [4]) Vgl. Walden u. Lutz, Ber. 30, 2795—2798. — [5]) Vgl. Ber. 30, 2889—2895; JB. f. 1897, S. 223. — [6]) Ber. 30, 3146; JB. f. 1897, S. 1252.

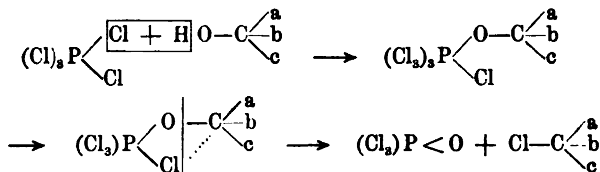
selben können auch zur Diagnose des optisch-activen Hydroxyls angewandt werden. Verwandelt sich nämlich bei Ersatz der Hydroxylgruppe durch Halogen die Drehung, die für einen freies Hydroxyl enthaltenden Körper und sein Acetylderivat das gleiche Zeichen hat, in die entgegengesetzte, so war die substituirte OH-Gruppe direct mit dem asymmetrischen C-Atom verbunden, wie das an dem Beispiel der Aepfelsäure, Mandelsäure und vielen anderen bewiesen wird. Im Gegentheil hat der gewöhnliche Gährungsamylalkohol die OH-Gruppe nicht am asymmetrischen C-Atom, da die Drehung des Amylacetats, $[\alpha]_D = +2,50^0$, entgegengesetztes Zeichen hat zu der des Alkohols, $[\alpha]_D = -4,78^0$. — Dieselben Betrachtungen können noch erweitert werden. So wechseln die substituirten Campherderivate ihr optisches Zeichen:



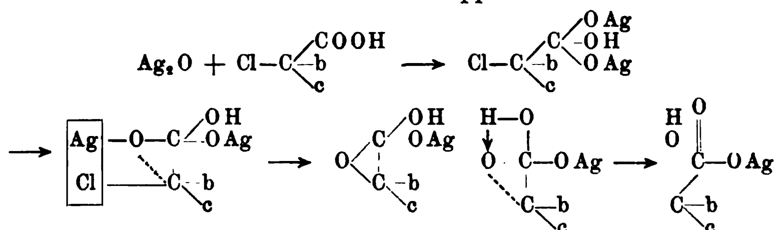
d-Borneol:	$C_{10}H_{17}(OH)$ ⟶	$C_{10}H_{17}(NH_2)$	$C_{10}H_{17}Cl$	
$[\alpha]_D =$	$+38,45^0$	$-18,6^0$	-23^0	
d-Menthon:	$C_{10}H_{18}O$ ⟶	$C_{10}H_{18}NOH$ ⟶	$C_{10}H_{19}NH_2$	$C_{10}H_{19}OH$
$[\alpha]_D =$	$+28^0$	$-9,21^0$	$-9,26^0$	-50^0
d-Campher:	$C_{10}H_{16}O$ ⟶	$C_{10}H_{16}NOH$	$C_{10}H_{16}Cl_2$	α-$C_{10}H_{14}Cl_2.O$
$[\alpha]_D =$	$+44,0^0$	-42^0	-16^0	$+46^0$

Auch in der Zuckergruppe sind ähnliche Umwandlungen optischer Isomeren von Fischer, Lobry de Bruyn und Alberda van Eckenstein, Beckmann, Einhorn und Marckwardt beschrieben worden. — Die Frage, welche Hydroxylirungsmethode die optisch-normale Säure liefert, beantwortet Verfasser dahin, dafs die Einwirkung von Kalilauge, welche optisch identisch mit anderen löslichen Alkalien wirkt, als normal zu betrachten sei. Auch der geringe Energieaufwand spricht für diese Ansicht, während die Hydroxylirung mittelst Silberoxyd, die nur bei hoher Temperatur zu Stande kommt, eine Umlagerung der Atome wahrscheinlich macht. — Das Resultat, ob bei der Reaction die optische Activität erhalten bleibt oder eingebüfst wird, hängt in erster Linie von dem Reagens ab. Während die Salzsäure mit l-Mandelsäure und l-Isopropylphenylglycolsäure bei mäfsigen Temperaturen racemische Producte liefert, reagirt das Phosphorpentoxyd mit denselben Stoffen unter Bildung optischer Isomeren. Dahin fallen auch die mifslungenen Versuche des Verfassers der Synthese activer Derivate der Bernsteinsäure, Propionsäure und anderer. Als günstige Reagentien zur Darstellung optisch activer Körper betrachtet Verfasser N_2O_3, $\underbrace{x\,NO + y\,Cl}$, $\underbrace{x\,NO + y\,Br}$, PCl_5, PBr_5, AgOH, KOH, die mit der zu substituirenden Gruppe unbeständige Zwischenproducte bilden, welche alsdann das beständige

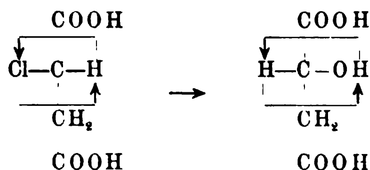
Reactionsproduct liefern. Bei diesen Reactionen bleibt die reagirende Valenz des asymmetrischen C-Atoms ununterbrochen gebunden. Verfasser bringt die betreffenden Reactionsschemata. So liefert z. B. PCl_5 mit dem Kern folgende Verbindungen:



Die Reaction mit Ag_2O verläuft mit Erhaltung der Activität nur bei der Anwesenheit einer COOH-Gruppe. Das Schema ist:



Alle diejenigen Reactionen, wo die Entstehung der Zwischenproducte unmöglich ist, verlaufen mit Inactivirung. — Zum Schlufs erklärt Verfasser die Umkehrung des optischen Zeichens, die bei der Hydroxylirung der d-Chlorbernsteinsäure mit Ag_2O erfolgt, wobei d-Aepfelsäure entsteht, durch eine Umlagerung der Atome um das asymmetrische C-Atom nach dem Schema:



Eine solche Umlagerung habe an sich nichts Unwahrscheinliches, da sie bei jedem Racemisirungsvorgang — dann nur zu 50 Proc. — stattfindet. Die Wirkung der Reagentien bei solchen Umlagerungen fafst Verfasser als katalytisch auf. — IV. Theil. Ueber die Hypothese von Guye[1]). Verfasser giebt eine Zusammenfassung der citirten Arbeiten und kommt zum Schlufs, dafs die Hypothese von Guye nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 638; 17, 245, 705; 20, 377, 569; JB. f. 1894, S. 170, 807 ff.; f. 1895, S. 106, 254 ff., 1023 ff., 1100 f., 1224, 1405; f. 1896, S. 154 ff.

den Thatsachen widerspricht, dafs nicht die Masse der Gruppen, sondern die Natur der Elemente (oder Gruppen) und ihre gegenseitige Lage das Zeichen und die Gröfse der optischen Drehung bedingen. Diesem Schlufs des Verfassers stimmen sowohl Guye[1]) selbst, als auch Landolt[2]) und Ostwald[3]) bei. *Tit.*

P. Walden. Ueber Autoracemisirung[4]). — Nachdem Verfasser schon früher[5]) gefunden hatte, dafs halogensubstituirte Bernsteinsäuren u. s. w. beim Erwärmen oder unter erheblich geänderten Versuchsbedingungen leicht ihre optische Activität vermindern, macht er nunmehr darauf aufmerksam, dafs eine derartige Verminderung auch schon beim blofsen Stehen in verschlossenen, vor dem Sonnenlicht geschützten Flaschen ohne jede chemische Zersetzung der betreffenden Substanz eintreten kann. Beispielsweise wurden nach drei- bezw. vierjährigem Stehen folgende Abnahmen von $[\alpha]_D$ (im 50 mm-Rohr) beobachtet:

d-Brombernsteinsäuredimethylester	von	+ 48,30°	auf	+ 28°
"	"	+ 50,83°	"	+ 26,6°
d-Brombernsteinsäurediäthylester	"	+ 40,96°	"	+ 9,0°
d-Brombernsteinsäurediisopropylester	"	+ 1,2°	"	± 0°
d-Brompropionsäureisobutylester	"	+ 3,55°	"	+ 0,08°
d-Phenylbromessigsäuremethylester	"	+ 29,82°	"	± 0°
d-Phenylbromessigsäureisobutylester	"	+ 9,77°	"	+ 4,66°
d-Phenylbromessigsäure.	"	+ 45,4°	"	± 0°

Die verminderte Drehung wird durch Vacuumdestillation bezw. Umkrystallisiren nicht etwa wieder erhöht. Im Gegensatz zu den obigen Verbindungen hatten *d-Brombernsteinsäuredipropylester*, *d-Chlorbernsteinsäurediisopropylester*, *Acetyläpfelsäuredimethylester*, *Isobutyryläpfelsäurediäthylester*, *d-Chlorpropionsäuremethylester*, *d-Phenylchloressigsäureäthylester*, *l-Mandelsäureäthylester*, *Isovaleryl-l-mandelsäureäthylester* in der oben angegebenen Zeit ihre Drehung so gut wie nicht verändert. Folgende Schlüsse werden aus den vorstehenden Beobachtungen gezogen. 1. Es giebt active Verbindungen, vornehmlich Bromsubstitute der Bernsteinsäure, Propionsäure, Phenylessigsäure, welche bei andauerndem Stehen ihre Activität erheblich vermindern bezw. vollkommen einbüfsen, wobei es gleichgültig ist, ob sie fest oder flüssig sind. 2. Diese Abnahme der Activität vollzieht sich freiwillig und ohne Zersetzung des activen Individuums, da die Zusammensetzung, sowie

---

[1]) Arch. phys. nat. 1, 54 (1896). — [2]) Optisches Drehungsvermögen, S. 273 (1898). — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 334. — [4]) Ber. 31, 1416–1422. — [5]) Vgl. Ber. 26, 210; 28, 1287, 2766; 29, 133; 30, 3146; JB. f. 1893, S. 759; f. 1895, S. 1035 ff.; f. 1896, S. 150 ff., 691; f. 1897, S. 223, 1251 f.

die physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung) gewahrt bleiben. 3. Die partielle oder vollkommene Inactivität stellt eine bleibende Veränderung der Individuen dar, da weder Umfractioniren, noch Umkrystallisiren die modificirten Substanzen zu ihrem anfänglichen Drehungswerth zurückführt. 4. Die Fähigkeit der Inactivirung ist gebunden sowohl an den Bau der Gruppen bei demselben Typus, als auch an die Art der vier am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Gruppen; sie bleibt aus bei Hydroxykörpern, ist kaum erkennbar bei Chlorderivaten und tritt leicht auf bei Bromsubstituenten. Verfasser hält es nicht für ausgeschlossen, dafs bei den obigen intramolekularen Umlagerungen eine geringfügige Menge des abgespaltenen Halogenwasserstoffs als Katalysator die Reaction beeinflufst oder beherrscht. *Fa.*

J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson. Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats [1]). — Mit der Angabe von Kenrick [2]), dafs die *racemische Form des Ammoniumbimalats* oberhalb 70° unter Krystallwasserabspaltung in l- und d-Bimalat zerfällt, stand in einem gewissen Widerspruch eine Angabe von Pasteur [3]), nach welcher beim Einengen der Lösung des inactiven Bimalats sich zuerst Krystalle ausscheiden, welche in Form und Zusammensetzung dem inactiven Bimalat entsprechen, aber keine hemiëdrischen Flächen zeigen. Durch eingehende Untersuchung auf Schmelzpunkt, Löslichkeit und Rotation wurde nun festgestellt, dafs die betreffenden, von Pasteur für einheitlich gehaltenen Krystalle in Wirklichkeit ein Gemisch von *l-* und *d-Ammoniumbimalat* sind. *Fa.*

J. van 't Hoff und Wolf Müller. Ueber die racemische Umwandlung des Rubidiumracemats [4]). — Die Beobachtung von H. Traube, wonach *Rubidiumracemat* mit 2 Mol. Wasser krystallisirt und bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung in die wasserfreien Tartrate zerfällt, wird bestätigt. Die *Umwandlungstemperatur* wurde zum ersten Mal direct mit einem Beckmann'schen Thermometer gemessen und zu 40,41° (corr.) gefunden. Auch die Löslichkeitsbestimmungen mittelst des Kenrick'schen Apparates [5]) harmonirten mit diesem Befund. *Fa.*

W. Marckwald und A. Chwolles. Ueber die Theorie der Spaltung racemischer Verbindungen durch optisch active Körper [6]). — Das bis jetzt nicht bekannte *neutrale l-weinsaure Cinchonin*

[1]) Ber. 31, 528—534. — [2]) Ber. 30, 1749; JB. f. 1897, S. 154. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 34, 46. — [4]) Ber. 31, 2206—2212. — [5]) Ber. 30, 1753; JB. f. 1897, S. 154. — [6]) Ber. 31, 783—790.

enthält, wie das entsprechende *d-weinsaure Salz*, 2 Mol. Krystallwasser. Beide Salze werden durch Wasser theilweise hydrolytisch gespalten. Die Siedepunktserhöhung in wässeriger Lösung konnte daher nur mit den Bitartraten des Cinchonins ausgeführt werden. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs das *saure d-weinsaure Cinchonin* mit 4, das *saure l-weinsaure Cinchonin* dagegen mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, ergab sich für beide Salze dieselbe Siedepunktserhöhung. — Verseifungsversuche mit *d-* und *l-Weinsäuremethylester* und *Nicotin* ergaben genau dieselbe Verseifungsgeschwindigkeit. — *Inactive Methyläthylessigsäure*, sowie *inactive Mandelsäure* wurden mit der Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge *Brucin* in verdünnter wässeriger Lösung zusammengebracht und die überschüssige Säure durch Aether ausgeschüttelt. Sie war in beiden Fällen völlig inactiv. — Durch vorstehende Versuche ist die Annahme Pasteur's, dafs zwei enantiomorphe Säuren gegenüber einer optisch activen Base eine verschiedene Affinität zeigen können, experimentell widerlegt. *Fa.*

A. Ladenburg und W. Herz. Ueber partielle Racemie [1]. — *Pyroweinsaures Chinin* läfst sich aus absolutem Alkohol bei 0°, 18° und 30° krystallisirt erhalten. Dagegen krystallisirt das *Chininsalz der d-Pyroweinsäure* — letztere erhalten durch Spaltung der Pyroweinsäure mit Strychnin [2] — aus absolutem Alkohol nur schwierig und unschön und wird zunächst nur als Syrup erhalten. Es sintert bei 166° und schmilzt bei 169 bis 171°, während das Salz der i-Säure bei 173° zusammensintert und bei 174 bis 175° schmilzt. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 18° 3,2 Thle. des i-Salzes, dagegen 4,2 Thle. des d-Salzes. Aus einer sehr unreinen *l-Pyroweinsäure* konnte mit Hülfe des Chininsalzes schliefslich ein Product mit 74 Proc. l-Säure gewonnen werden. Von dem entsprechenden *Chininsalz* lösten sich 15 Thle. in 100 Thln. absoluten Alkohols von 18°. Durch diese Befunde wird für erwiesen erachtet, dafs das *Chininsalz der i-Pyroweinsäure* einheitlich und die darin enthaltene Säure eine racemische ist, dafs also eine *partielle Racemie*, d. h. eine racemische Verbindung zweier Körper, die nur theilweise Spiegelbilder sind, möglich ist. Auch die früheren Angaben über die Racemie von Flüssigkeiten, speciell über die racemische Natur des *inactiven Coniins* [3] werden aufrecht erhalten. *Fa.*

---

[1] Ber. 31, 524—528, 937—938. — [2] Vgl. Ladenburg, JB. f. 1895, S. 1157. — [3] Vgl. Ladenburg, JB. f. 1894, S. 2025 ff.; f. 1895, S. 941 ff., 2346; f. 1897, S. 2526.

A. Ladenburg und G. Doctor. Ueber partielle Racemie [1]). — Es wurden die *neutralen Strychninsalze* der *Traubensäure*, sowie der *d-* und *l-Weinsäure* dargestellt, deren Untersuchung Folgendes ergab:

	r-Salz	d-Salz	l-Salz
Schmelzpunkt	222°	228°	242°
Krystallwassergehalt	$6^1/_2$ Mol.	7 Mol.	$3^1/_2$ Mol.
Löslichk. in 100 Thln. Wasser v. 40°	3,69 Thle.	3,10 Thle.	2,04 Thle.
Löslichk. in 100 Thln. Wasser v. 20°	2,45 Thle.	2,03 Thle.	1,7 Thle.
Specifisches Gewicht	1,4696	1,5429	1,6080

Die Constanten des r-Salzes entsprechen somit nicht denjenigen eines Gemisches molekularer Mengen d- und l-Salz. Ein derartiges Gemisch zeigte den Schmelzp. 234° und gab erst beim Auflösen in Wasser und Auskrystallisiren traubensaures Strychnin vom Schmelzp. 222°. Setzt man zu dem Gemisch eine abgewogene Menge Wasser, die etwa zwei Molekülen entspricht, so wird es in Folge Bildung des r-Salzes in kurzer Zeit staubtrocken. Damit ist bewiesen, dafs das traubensaure Strychnin ein chemisches Individuum und eine *halbracemische* Verbindung ist [2]). *Fa.*

F. W. Küster. Ueber Racemkörper [3]). — Aus den Löslichkeitsverhältnissen des *valeriansauren Silbers* [4]) und des *camphoronsauren Baryums* [5]) wird geschlossen, dafs *Racemkörper* auch in nicht krystallisirter, zunächst in gelöster Form existiren können, aus denen des *Coniins* [6]), dafs das flüssige Coniin aus mindestens 30 Proc. r-Coniin und höchstens 70 Proc. d-l-Coniin besteht. Das Zustandekommen der Racemkörper ist wahrscheinlich denselben Kräften zuzuschreiben, welche bei der Bildung von „Krystallstructurverbindungen“ (Doppelsalze, Salze mit Krystallalkohol u. s. w.), wirksam sind. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre die *„partielle Racemie“* vollkommen erklärlich. *Fa.*

Frederic Stanley Kipping und William Jackson Pope. Die Trennung von optischen Isomeren [7]). — *Inactive Mandelsäure* krystallisirt aus einer wässerigen Lösung von *Dextrose* unverändert aus. Anders verhält sich ein optisch inactives Gemisch von *d-* und *l-weinsaurem Natrium-Ammonium*, welches bekanntlich unterhalb

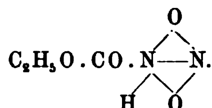
[1]) Ber. 31, 1969—1971. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 31, 1847—1853. — [4]) Vgl. Schütz und Marckwald, Ber. 29, 58; JB. f. 1896, S. 158, 675. — [5]) Vgl. Aschan, Ber. 28, 18; JB. f. 1895, S. 1230. — [6]) Vgl. Ladenburg, Ber. 28, 165; JB. f. 1895, S. 2346. — [7]) Chem. News 77, 211.

27° keine racemische Verbindung liefert. Krystallisirt man ein derartiges Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur aus einer concentrirten wässerigen Dextroselösung, so drehen die ersten Ausscheidungen, auch nachdem sie vom Zucker vollständig befreit sind, stark rechts. Es scheint also, dafs zwei enantiomorphe Substanzen gegenüber einer dritten optisch activen Substanz eine verschiedene Löslichkeit zeigen können. Ob dieser Umstand zur Trennung von optischen Isomeren benutzt werden kann, bleibt noch zu untersuchen. *Fa.*

J. W. Brühl. Spectrochemie des Stickstoffes. VII [1]). — In Fortsetzung früherer Arbeiten [2]) wurde eine Reihe stickstoffhaltiger Substanzen auf ihre *Molekularrefraction* untersucht und aus den erhaltenen Resultaten Nachstehendes gefolgert. Das farblose *Nitrosobenzol* besteht wahrscheinlich aus Doppelmolekülen C_6H_5 .N.OO.N.C_6H_5, welche in die alkoholische Lösung zum Theil unverändert übergehen, während die monomolekulare Verbindung C_6H_5 .N:O, welche in den benzolischen Lösungen und im Schmelzflufs enthalten ist, eine grüne Farbe zeigt [3]). — Bei dem blauen *Tetramethyläthylennitrosochlorid* sind farblose Doppelmoleküle nicht anzunehmen, wohl aber eine Ringschliefsung gemäfs einer der beiden folgenden Formeln, mit welchen das chemische Verhalten im Einklang steht:



Beim *β-Phenylhydroxylamin* spricht die spectroskopische Untersuchung für die gebräuchliche Formel C_6H_5.NH.OH. Die wahrscheinliche Formel des *p-Nitrodiazobenzolmethyläthers* ist NO_2 .C_6H_4.N:N.OCH_3, diejenige des *Nitrourethans (Carbäthoxylnitramid)*



Dieselbe Structur hat die Gruppe N_2O_2 wahrscheinlich in der *Diazobenzolsäure*, *p-Bromdiazobenzolsäure*, *o-* und *m-Nitrodiazobenzolsäure*, dagegen nicht in der *p-Nitrodiazobenzolsäure*. *α-Dibenzylnitrosohydroxylamin*, C_7H_7.N(OC_7H_7).NO, und *β-Dibenzyl-*

[1]) Ber. 31, 1465—1477. — [2]) Ber. 26, 806, 2508; 28, 2388, 2399; 30, 158, 162, 816; 31, 1350; JB. f. 1893, S. 321; f. 1895, S. 240; f. 1897, S. 220, 545. — [3]) Vgl. Piloty, Ber. 31, 456.

isonitramin, $(C_7H_7)_2N_2O_2$, sind wahrscheinlich nicht structurisomer, sondern stereomer. — *β-Nitrobenzylmethylnitramin*, $NO_2.C_7H_6.N_2O_2.CH_3$, ist möglicher Weise kein Sauerstoff-, sondern ein Stickstoffäther. *Fa.*

B. v. Schneider. Das mechanische Gleichgewicht der Atome organischer Verbindungen als Function ihrer Schmelzpunkte betrachtet [1]). — Es wird die Hypothese aufgestellt und an einer Reihe von Beispielen erläutert, dafs von zwei homologen oder einander sehr ähnlichen Körpern derjenige den höheren Schmelzpunkt hat, welcher, der Summe seiner Atome nach, in zwei oder mehr symmetrische Theile zerlegt werden kann. Beispiel: *Aethylenchlorid*, $CH_2Cl.CH_2Cl$, Schmelzp. — 36°, *Aethylidenchlorid*, $CH_3.CHCl_2$, Schmelzp. — 101,5°. *Fa.*

Wassily Ssolonina. Zur Frage über die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen organischer Verbindungen von der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül [2]). — Bei den ein- und zweibasischen gesättigten Fettsäuren normaler Structur ist zuerst die Regelmäfsigkeit beobachtet worden, dafs die Säuren mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen einen höheren Schmelzpunkt haben, als die unmittelbar vor oder nach ihnen in der Reihe stehenden Säuren mit der ungeraden C-Zahl. Dieser Regel fügen sich nun auch 1. die Amide der Säuren (mit Ausnahme des Valeriansäureamids), 2. die Diamine, welche die NH_2-Gruppe an beiden Enden enthalten, 3. deren Sulfobenzol- und Benzoylderivate, 4. die Diphenyläther und 5. die Dibromide. — Den Verbindungen von nicht normaler Structur scheint diese Regel nicht zuzukommen. Bei monosubstituirten Malonsäuren ist dieselbe Regelmäfsigkeit, aber in entgegengesetztem Sinne, vorhanden. Bei monosubstituirten Bernsteinsäuren sinken die Schmelzpunkte regelmäfsig mit der Zunahme des Molekulargewichts. *Tit.*

E. Mack. Schmelztemperaturen einiger Körper unter hohem Druck [3]). — Versuche mit einem näher beschriebenen Apparat ergaben, dafs beispielsweise *Naphtalin* (Schmelzpunkt unter gewöhnlichem Druck 79,9 bis 80,1°) unter 2140 Atm. Druck bei 150,6° schmilzt, *Naphtylamin* (Schmelzp. 48,5°) unter 900 Atm. bei 68,3°, *Diphenylamin* (Schmelzp. 52°) unter 670 Atm. bei 70,5°, *p-Toluidin* (Schmelzp. 39°) unter 730 Atm. bei 64°. *Fa.*

Alex. Naumann. Ueber die Regelmäfsigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen [4]). — Gegenüber

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 69—70. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 819—822. — [3]) Compt. rend. 127, 361—364. — [4]) Ber. 31, 30.

der gleichnamigen Arbeit Menschutkin's[1]) werden, unter Hinweis auf frühere Arbeiten des Verfassers, Prioritätsansprüche geltend gemacht. *Fa.*

N. Menschutkin. Ueber die Regelmäſsigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen[2]). — Die Prioritätsansprüche Naumann's[3]) werden zurückgewiesen. *Fa.*

Richard Meyer Ueber Beziehungen zwischen Farbe und Constitution organischer Verbindungen[4]). — Schon der Umstand, daſs alle organischen Farbstoffe Benzolderivate sind, spricht dafür, daſs die Färbung an die cyklische Gruppirung und die dichtere Verkettung der Atome gebunden ist. Die Lösung einer Doppelbindung bewirkt häufig das Verschwinden der Färbung (Leukobasen). Zur Erzeugung der Farbe ist aber noch die Verbindung einer chromophoren Gruppe mit dem Benzolkern nöthig. Solche *Chromophore* sind hauptsächlich die Nitrogruppe (Pikrinsäure), die Keto- bezw. chinoide Kohlenstoffsauerstoffgruppe (Trioxybenzophenon, Flavon, Anthrachinon, Fuchsin, Rhodamin, Safranin), die Aethylengruppe (Dibiphenylenäther). Ein Farbstoff im Sinne der Textilindustrie muſs neben einer chromophoren noch gewisse salzbildende Gruppen, wie die Hydroxyl- oder Amidogruppe, enthalten. Mit den „*Fluorophoren*" sind die Chromophore nicht identisch. Beispielsweise ist der Chromophor des Fluoresceïns die chinoide Gruppe CO, sein Fluorophor der Pyronring. Die Ansicht, daſs die Fluorescenz der Beginn der Farbe sei, ist somit nicht richtig. *Fa.*

V. Kaufmann. Versuch einer Theorie der Farbe organischer Verbindungen[5]). — Die *Farbe* wird in erster Linie von der räumlichen Form des Moleküls abhängen, weiterhin von seinem Kräfte- und Spannungsverhältniſs. Ein Molekül von festem Gefüge wird nur Lichtwellen von bestimmter Länge passiren lassen, d. h. gefärbt sein. Ist dagegen im Molekül Bewegung vorhanden, so wird seine räumliche Form in jedem Moment eine andere sein und in Folge dessen wird es auch in jedem Moment Licht von anderer Wellenlänge durchlassen. Ist die intramolekulare Bewegung gering, so wird eine Farbe entstehen, die aus der Combination der Lichtarten verschiedener Wellenlänge resultirt. Ist dagegen die intramolekulare Bewegung groſs, so werden die vielen verschiedenen Lichtarten sich auslöschen, und der Körper wird für das

[1]) Ber. 30, 2784; JB. f. 1897, S. 1058. — [2]) Ber. 31, 313—314; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 242—243. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Naturw. Rundsch. 13, 479—482, 495—497, 505—506; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1060. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 193.

Auge farblos sein. Beispiel: *Dibiphenylenäthen*, $\overline{C_6H_4-C_6H_4-C}$ $=\overline{C-C_6H_4-C_6H_4}$, ist roth, *Diphenylenäthan*, $\overline{C_6H_4-C_6H_4-CH}$ $-\overline{CH-C_6H_4-C_6H_4}$, und *Tetraphenyläthen*, $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$, sind farblos, *Biphenylbiphenylenäthen*, $\overline{C_6H_4-C_6H_4-C}=C(C_6H_5)_2$, ist im festen Zustande farblos, in Lösung schwach gelblich. *Fa.*

A. Trillat. Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und den physiologischen Eigenschaften einiger Arzneimittel [1]). — Die Hypothese, dafs die *Antiseptica* eine Hydroxylgruppe, die *Antipyretica* eine Amidogruppe und die *Hypnotica* eine Amidogruppe, bei der ein Wasserstoffatom durch ein Fett-Radical ersetzt ist, enthalten müssen, hat keine allgemeine Geltung, am ehesten noch ihr erster Theil. Dagegen scheint es ziemlich richtig zu sein, dafs die antiseptischen Eigenschaften der Benzolderivate mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen einfachen Radicale wachsen, beim Eintritt von Stickstoffatomen aber abnehmen, sowie ferner, dafs von den Biderivaten des Benzols die p-Verbindungen auf Mikroorganismen stärker einwirken, als die o- und m-Verbindungen. *Fa.*

Alexander v. Hemptinne. Ueber die Zersetzung einiger Stoffe unter dem Einflufs elektrischer Schwingungen [2]). — In einem geeigneten Apparat wurden die Dämpfe einer Reihe von Stoffen der Einwirkung elektrischer Schwingungen unterworfen und alsdann das entstandene Gasgemisch analysirt. Untersucht wurden Methylalkohol, Aethylalkohol, normaler und Isopropylalkohol, Allylalkohol, Propylaldehyd, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acetaldehyd, Paraldehyd, Methylacetat, Aethylformiat, Glycerin, Glycerinsäure, Glyoxal, Glycol, Glycolsäure, Oxalsäure, Benzol, Phenol, Benzoësäure. Auf Grund der mit isomeren Körpern erhaltenen Resultate wurde folgender Satz aufgestellt: Die chemische Constitutionsformel giebt keinen unzweideutigen Aufschlufs über den Ort, wo sich die stärksten — in mechanischem Sinne — Anziehungskräfte im Molekül bethätigen. Eine Zusammenfassung aller Beobachtungen ergab Folgendes. Unter dem Einflufs der elektrischen Schwingungen wird das Molekül gesprengt. Isomere Stoffe geben dabei in einigen Fällen dieselben Zersetzungsproducte, in anderen merklich verschiedene. Man mufs daraus schliefsen, dafs dieses verschiedene Verhalten in einem tiefgreifen-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 257. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 284—299.

den Unterschiede der Atomgruppirung innerhalb des Moleküls seine Ursache hat. Die Alkohole, Aldehyde, Acetone, Säuren und Aether, welche nicht mehr als 1 oder 2 At. Sauerstoff enthalten und eine relativ einfache Constitution haben, scheinen das gemeinsam zu haben, dafs stets ein Kohlenwasserstoffkern als Ganzes sich aus dem Molekül herauslöst und vom restirenden Sauerstoff resp. Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd abtrennt. Bei denjenigen Stoffen, die mehr als 2 Mol. Sauerstoff enthalten, wie Glycerin oder Glycolsäure, scheint das Molekül an mehreren Stellen zu zerreifsen. Die Verbindungen der Benzolreihe geben zu complicirte Producte, so dafs ihre Zersetzung sich nicht durch einfache Annahmen erklären läfst. *Fa.*

H. Le Chatelier und O. Boudouard. Ueber die Grenzen der Entflammbarkeit brennbarer Dämpfe [1]). — Die *Entflammbarkeit von Gasgemischen* hängt von verschiedenen Bedingungen, wie der Verbrennungswärme, der Reactionsgeschwindigkeit u. s. w., ab. Unter Grenze der Entflammbarkeit ist zu verstehen die kleinste Menge eines Gases oder Dampfes, welche, mit einer bestimmten Menge Luft gemischt, noch entflammbar ist. Die Versuche wurden nach zwei verschiedenen Methoden, unter Berücksichtigung der Temperatur und Messung der Verbrennungswärme, mit folgenden Substanzen ausgeführt: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff, Leuchtgas, Petroläther, Petrolessenz, Erdöl, Methan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Acetylen, Amylen, Benzin, Toluol, Terpentingeist, Naphtalin, Aceton, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Allyl-, Amylalkohol, Essigsäure, Aether, Essigsäure- und Salpetersäureäthyläther. Wenn man vom Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff, welche sehr leicht entflammbar sind, absieht, so ergab sich, dafs in den meisten Fällen die Grenze der Entflammbarkeit einer annähernden *Verbrennungswärme* von 12,5 Cal. entspricht, und dafs die betreffenden Gemische ziemlich übereinstimmend etwa 11,5 Vol.-Proc. Sauerstoff enthalten. *Fa.*

H. Le Chatelier und O. Boudouard. Ueber die Grenzen der Entflammbarkeit von Gasgemischen [2]). — Zunächst wurden die betreffenden Verhältnisse beim *Kohlenoxyd* näher untersucht, welches unter den brennbaren Gasen eine besondere Stelle einnimmt, vergleichbar derjenigen des Aluminiums unter den Metallen. Für das reine Gas wurde die untere Grenze der Entflammbarkeit bei 15,9, die obere bei 74,5 Proc. gefunden. Die erstere Zahl ist höher als die von Roszkowski [3]) gefundene (14,2), weil letzterer

[1]) Compt. rend. 126, 1510—1513. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 483—488. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 485; JB. f. 1891, S. 226 ff., 2670 f.

im Verhältnifs zur Funkenstärke einen zu kleinen Behälter angewandt hatte. Der Einflufs des Röhrendurchmessers, des Druckes und der Temperatur auf die Entflammbarkeit wurde eingehend studirt. Was den letzteren Punkt betrifft, so war Roszkowski ebenfalls zu falschen Schlüssen gekommen, weil er das Gasgemisch zu lange auf der hohen Temperatur belassen hatte. Hierbei tritt aber eine langsame Verbrennung ein, und das Mengenverhältnifs ändert sich. In zweiter Linie wurden Gemische von Kohlenoxyd und Acetylen, sowie von Kohlenoxyd und Wasserstoff und schliefslich eine Reihe von Dämpfen [1]) auf die Entflammbarkeitsgrenze geprüft und die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. *Fa.*

W. Herz. Ueber die Löslichkeit einiger mit Wasser schwer mischbarer Flüssigkeiten [2]). — Die Bestimmungen wurden nach verschiedenen Methoden ausgeführt, die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, deren sämmtliche Angaben sich auf eine Temperatur von 22° beziehen.

	Spec. Gew.	1 Liter Wasser löst ccm	Volumen der Mischung	Spec. Gew. der Mischung	1 Liter Wasser löst ccm	Volumen der Mischung	Spec. Gew. der Mischung
Chloroform	1,4760	4,20	1003,9	1,0002	1,52	996,2	1,4831
Schwefelkohlenstoff	1,2555	1,74	1002,08	0,9981	9,61	1009,61	1,2530
Ligroin	0,6646	3,41	1003,41	0,9969	3,35	1006,04	1,6640
Aether	0,7110	81,10	1071,45	0,9853	29,30	1032,82	0,7164
Benzol	0,8759	0,82	1000,82	0,9979	2,11	1001,35	0,8768
Amylalkohol	0,8133	32,84	1029,92	0,9949	22,14	1012,82	0,8248
Anilin	1,0158	34,81	1034,81	0,9986	52,22	1049,55	1,0175

Fa.

Léo Vignon. Absorption von Flüssigkeiten durch die Spinnfasern [3]). — Wegen der im Verhältnifs zum Volumen sehr grofsen Oberfläche sind die *Spinnfasern* als poröse Körper aufzufassen, denen bestimmte chemische Eigenschaften zukommen. Sie haben für jede Flüssigkeit ein specifisches Absorptionsvermögen, welches bei der *Seide* am gröfsten, bei der *Wolle* nur wenig geringer, bei der *Baumwolle* am geringsten ist. Wasser nehmen sie annähernd ebenso viel auf als ein grober Schwamm. Die Zahlen der nachstehenden Tabelle wurden in der Weise gefunden, dafs eine gewogene Menge

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Ber. 31, 2669—2672. — [3]) Compt. rend. 127, 73—75; Bull. soc. chim. [3] 19, 919—923.

der Faser bei gewöhnlicher Temperatur in die betreffende Flüssigkeit gebracht und nach blofsem Abtropfen wieder gewogen wurde.

	Absorption in Procenten		
	Seide	Wolle	Baumwolle
Wasser	574	559	497
Alkohol, 93°	683	675	514
Benzin	592	571	506
Wasser mit 10 Proc. HCl (22° Bé)	575	592	482
„ „ 10 „ HNO_3 (20° Bé)	586	588	509
Kochsalzlösung, spec. Gew. 1,066	613	597	522
„ „ „ 1,130	648	630	551
„ „ „ 1,200	680	660	580

Fa.

A. Bach. Der biochemische Kreislauf des Kohlenstoffes [1]). — Der Procefs, durch welchen in den Pflanzen die Kohlensäure reducirt wird, ist wahrscheinlich analog, wenn nicht identisch, mit dem elektrolytischen Procefs, d. h. es wird zunächst *Perkohlensäure* gebildet, welche wieder in Kohlensäure und Sauerstoff zerfällt; und daneben entsteht *Formaldehyd* als Ausgangsmaterial für den Aufbau der Kohlenhydrate: $3CO_3H_2 = 2CO_4H_2 + CH_2O = 2CO_3H_2 + O_2 + CH_2O$. Es gelang zwar nicht, die Perkohlensäure direct nachzuweisen, wohl aber den Formaldehyd, und zwar in verschiedener Weise. Das eine Mal wurde eine Lösung von Kohlensäure längere Zeit dem Einflufs des Sonnenlichtes ausgesetzt, und zwar in Gegenwart von Uranacetat, welches einen Theil der Lichtstrahlen absorbirt. Auf Zusatz von Diäthylanilin ging der gebildete Aldehyd in *Hexaäthylviolett* über. Bei einem zweiten Versuch wurde eine gesättigte Lösung von Kohlensäure 30 Tage lang mit Palladiumhydrür behandelt und der gebildete Formaldehyd in *Anhydroformaldehydanilin* und in ein *Bromderivat des Hexamethylentetramins* übergeführt. Der Vorgang, durch welchen der Formaldehyd zu *Glucose* polymerisirt wird, ist uns bis jetzt unbekannt. Das Agens, welches die Glucose in Zucker mit 12 Kohlenstoffatomen und in *Stärke* überführt, ist wahrscheinlich ein Ferment, das in entgegengesetztem Sinne wirkt wie die *Amylase*, d. h. entwässernd. Wenn nöthig, kann die Stärke durch den Einflufs der Amylase wieder in löslichen Zucker zurückverwandelt werden. Verfasser geht dann weiter auf die Entstehung der *Fette* und *Eiweifsstoffe* ein. Als Ausgangsmaterial für die Synthese der stickstoffhaltigen Verbindungen in den Pflanzen wird

[1]) Arch. phys. nat. [4] 5, 401—415, 520—535.

das *Formaldoxim* bezw. das isomere *Formamid* angesehen. In der That gelang es, durch Einwirkung von Stickstoffoxyden auf in Aether suspendirtes *Trioxymethylen* Formaldoxim zu erhalten. In der Pflanze geht letzteres wahrscheinlich zunächst in *Asparagin* über, welches die Stickstoffreserve der Pflanzen darstellt und sich mit den Kohlenhydraten zu Eiweifskörpern verbinden kann. Die Bildung von Asparagin aus Formaldehyd konnte allerdings noch nicht experimentell bewiesen werden. Alle drei Klassen von organischen, durch die Pflanzen erzeugten Substanzen: *Kohlenhydrate*, *Fette* und *Eiweifskörper* werden im Thierleib durch Oxydation zerstört. Wahrscheinlich zerfallen sie im Blut in einen leicht oxydirbaren und in einen schwer oxydirbaren Theil. Ersterer addirt unvollständig gespaltene Sauerstoffmoleküle unter Bildung von *Peroxyden*. In diesen Peroxyden ist eines der Sauerstoffatome „activ“ und kann daher die Oxydation des schwer oxydirbaren Antheiles der Nahrungsmittel bewirken. Der ganze Vorgang hat Aehnlichkeit mit der Oxydation des Indigos durch molekularen Sauerstoff bei Gegenwart von Terpentinöl. Von diesem Gesichtspunkte aus müssen die oxydirend wirkenden Fermente (Oxydasen) sehr leicht oxydirbare Körper sein. Unter dem Einflufs des activ gewordenen Sauerstoffs werden die organischen Nahrungsmittel im Thierleib vollkommen zu Kohlensäure und Wasser bezw. zu Kohlensäurehydrat, H_2CO_3, verbrannt. Die *Kohlensäure* bildet also sowohl den Endpunkt als den Ausgangspunkt des biochemischen Kreislaufes des Kohlenstoffes. *Fa.*

N. Zelinsky. Ueber Reductionsvorgänge in Gegenwart von Palladium. Vorläufige Mittheilung [1]). — *Jodide* und *Bromide cyklischer Alkohole*, deren Reduction in keiner Weise gelingen will, lassen sich unter Anwendung von *Palladium* reduciren. Man benutzt Zinkspäne, welche mit Hülfe einer Palladiumchlorürlösung mit einer dünnen Schicht von Palladiummohr überzogen sind (*Zink-Palladium*). Dieselben werden mit Methyl- oder Aethylalkohol nahezu bedeckt und dann mit Salzsäure versetzt. Der gebildete Wasserstoff wird zunächst vom Palladium lebhaft absorbirt, bald beginnt aber die Abscheidung von freiem Wasserstoff. Von da ab wird das zu reducirende Jodid oder Bromid in kleinen Mengen eingetragen. *Fa.*

O. Tietze. Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen [2]). — Die Untersuchung erstreckte sich auf

---

[1]) Ber. 31, 3203—3205. — [2]) N. Jahrb. f. Mineral. 12, Beilageband 1—51; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1080—1082.

folgende Substanzen: *Tolbenzanishydroxylamin* (Schmelzp. 142°), α- und *β-Anistolbenzhydroxylamin* (Schmelzp. 162 bezw. 132°), α- und *β-Benzanistolhydroxylamin* (Schmelzp. 120 bis 121° bezw. 127°), α- und *β-Methyl-d-glucosid* (Schmelzp. 165 bis 166°), *α-Methyl-d-mannosid* und *α-Methyl-l-mannosid* (Schmelzp. 190 bis 191°), sowie *racemisches Methylmannosid* (Schmelzp. 165 bis 166°), *Triacetonmannit* (Schmelzp. 68 bis 70°); *n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure*; *Dibrommalonyldiäthylharnstoff* (Schmelzp. 85 bis 86°); *Kaliummangancyanid*. *Fa.*

Robert Meldrum. Organische Substanz in bei hoher Temperatur gebrannten Thonen [1]). — Poröse *Thonwaaren*, wie Batterienzellen, Terracotten u. s. w., zeigen, wenn sie vor dem Trocknen mit Wasser getränkt werden, häufig eine gelbe oder grüngelbe Färbung. Die betreffende Substanz läfst sich durch Wasser ausziehen und erwies sich als ein organisches Eisensalz, trotzdem die Temperatur beim Brennen nicht unter 700° sank. Die organische Substanz scheint aus dem Thon selbst zu stammen, denn der letztere giebt schon vor dem Brennen den gelben wässerigen Auszug, ebenso giebt ihn ein bei Luftabschlufs in Muffeln gebrannter Thon. *Fa.*

Charles F. Mabery. Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes durch Verbrennung [2]). — Bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen erwies es sich als sehr schwierig, die Luft und den Sauerstoff dauernd wasser- und kohlensäurefrei zu halten, das Entweichen unverbrannter Kohlenwasserstoffe [3]) durch eine genügend hohe Temperatur hintan zu halten, die gebildete Kohlensäure durch 33⅓ proc. Kalilauge vollkommen zu absorbiren und das Entweichen von Feuchtigkeit aus dem Kaliapparat zu verhindern. Trotzdem der letztere in einer Verlängerung noch geschmolzenes Chlorcalcium oder festes Aetzkali enthielt, ergab eine hinter ihm eingeschaltete Kugelröhre mit concentrirter Schwefelsäure stets eine geringe Gewichtszunahme. Auch Verunreinigungen des Kupferoxyds können störend wirken. Blinde Versuche ergeben stets Wasser und Kohlensäure, wenn das Kupferoxyd nicht vorher sehr lange im Sauerstoffstrome geglüht wird. *Fa.*

Icilio Guareschi und Ernesto Grande. Beobachtungen über die Elementaranalyse [4]). — Es wird gerathen, in zweifel-

[1]) Chem. News 78, 177. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 510—513. — [3]) Vgl. das folgende Referat. — [4]) Atti R. Accad. Torino 33, 16/4; Ref. Chem. Centr. 69, II, 61.

haften Fällen den bei der Verbrennung entwickelten *Stickstoff* auf seine Brennbarkeit und Reinheit zu prüfen. Es wurde nämlich gefunden, dafs bei der Verbrennung von *Dicyanmethylhydroäthylglutaconimid (Dicyanmethylhydroäthyldioxypyridin)* und ähnlichen stickstoffhaltigen Körpern, wenn dieselbe nicht sehr langsam von statten geht, *Kohlenwasserstoffe*: Methan, Aethan, Aethylen, Propylen entstehen können [1]), welche in das Azotometer gelangen und so zu hohe Werthe für den Stickstoff, zu niedrige für Kohlenstoff und Wasserstoff finden lassen. *Fa.*

George Auchy. Fehlerquellen bei Kohlenstoffbestimmungen mit gewogenem Kaliapparat [2]). — Zunächst wird darauf hingewiesen, dafs eine zu dichte Packung des Kupferoxyds Fehler veranlassen kann, indem alsdann zu starkes Saugen erforderlich ist und dem Kaliapparat etwas Feuchtigkeit entzogen wird. Bei trübem Wetter kann eine weitere Fehlerquelle darin liegen, dafs sich auf der Oberfläche des Kaliapparates und der dahinter eingeschalteten Schwefelsäureröhre Wasserdampf condensirt. Diese Fehlerquelle wird am besten dadurch vermieden, dafs man die Oberfläche des Kaliapparates möglichst klein wählt und anstatt der Schwefelsäureröhre nur kleine Natronkalk- oder Chlorcalciumröhrchen einschaltet. *Fa.*

M. Dennstedt. Nachtrag zu der vereinfachten Methode der organischen Analyse [3]). — Hierüber ist im vorigen Jahre bereits aus anderer Quelle berichtet [4]). *Fa.*

James J. Dobbie und Alexander Lauder. Kopfer's Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff [5]). — Die obige Methode wurde eingehend geprüft, mit dem Resultat, dafs sie bei nicht flüchtigen und leicht verbrennlichen Substanzen (z. B. Rohrzucker) genügend genaue Resultate liefert, dafs sie aber in allen anderen Fällen gänzlich unbrauchbar ist. *Fa.*

Fred. Swarts. Ueber eine Abänderung der Verbrennungsmethode [6]). — Die Veranlassung zu der Abänderung waren Schwierigkeiten, die sich bei der Verbrennung *organischer Fluorverbindungen* ergaben. Die Verbrennung wird anstatt in einer Glas- in einer Kupferröhre vorgenommen, welche viel höher erhitzt werden kann. Statt reinen Kupferoxyds wird ein Gemisch von 3 Thln. Kupferoxyd mit 1 Thl. granulirten Bleioxyds verwendet. Die Stelle des Rohres, in welcher sich das Schiffchen

[1]) Vgl. das vorangehende Ref. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 528—534. — [3]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 78—79. — [4]) JB. f. 1897, S. 1046 f. — [5]) Chem. News **77**, 215—216. — [6]) Chemikerzeit. **22**, 474—475.

mit der zu analysirenden Substanz befindet, ist durch Wasser kühlbar, wodurch die Geschwindigkeit der Verbrennung beliebig regulirt werden kann. Das Kupfer ist für Gase undurchlässig, eine Kupferröhre hält bis zu 70 Verbrennungen aus und stellt sich daher billiger als Glasröhren. Dabei kann sie sehr rasch erhitzt werden, so dafs eine Verbrennung inclusive Wiegungen nur anderthalb Stunden dauern soll. Der Apparat ist durch Zeichnung erläutert. *Fa.*

K. A. H. Mörner. Zur gleichzeitigen Verbrennung des Kohlenstoffes und Stickstoffes im Vacuum[1]). — Die Methode wurde zuerst von Frankland und Armstrong angegeben, später von Klingemann[2]) weiter ausgearbeitet. Sie ist umständlicher als die übliche Verbrennungsmethode, hat aber den Vortheil, dafs nur 0,1 g oder unter Umständen noch weniger Substanz erforderlich ist. Letztere wird mit pulverförmigem Kupferoxyd innigst gemischt, aufserdem wird die Verbrennungsröhre wie gewöhnlich mit körnigem Kupferoxyd beschickt, vor der eigentlichen Verbrennung aber mit Hülfe einer Quecksilberluftpumpe luftleer gemacht. Die Verbrennungsgase werden zunächst gemessen, dann die Kohlensäure durch Absorption mit Kalilauge bestimmt. Bei der Stickstoffbestimmung ist — was Klingemann nicht erwähnt — darauf Rücksicht zu nehmen, dafs bei der Verbrennung, auch wenn eine Kupferspirale vorgelegt wird, eine beträchtliche Menge Stickoxyd entstehen kann[3]). Aufserdem enthalten die Verbrennungsgase manchmal auch geringe Mengen brennbarer Gase: Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe u. s. w. Diese Verhältnisse machen eine vollständige Gasanalyse nöthig. Wie diese und auch die Verbrennung selbst zu leiten sind, wird ausführlich beschrieben und durch zwei Gleichungen erläutert. Die Beleganalysen mit Rohrzucker, Hippursäure, Acetanilid, Harnstoff, β-Hämin, Taurin[4]), Thiosinamin[4]) zeigen Resultate von befriedigender Uebereinstimmung. *Fa.*

J. K. Phelps. Die Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege[5]). — Hierüber wurde aus anderer Quelle bereits im vorigen Jahre berichtet[6]). *Fa.*

H. A. D. Jowett und F. H. Carr. Ueber eine abgeänderte Form des Nitrometers zur Stickstoffbestimmung nach der ab-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 1—21. — [2]) Ann. Chem. 275, 92; JB. f. 1893. S. 2149. — [3]) Vgl. Dennstedt, JB. f. 1897, S. 1046 f. — [4]) Der Schwefelgehalt wirkt nicht störend. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 85—98. — [6]) JB. f. 1897, S. 1048; vgl. auch JB. f. 1896, S. 2117.

soluten Methode [1]). — Die neue Construction soll gegenüber dem gewöhnlichen *Nitrometer* verschiedene Vortheile bieten, die sich aber ohne Zeichnung nicht näher erläutern lassen. *Fa.*

R. R. de Böhtlingk. Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern nach der Methode von Kjeldahl-Wilfarth [2]). — Die obige Methode wird ausführlich besprochen, in unwesentlichen Einzelheiten werden Abänderungsvorschläge gemacht. *Fa.*

P. N. Raikow. Anwendung von Phloroglucin-Vanillinlösung zum Nachweise von Halogenen in organischen Verbindungen [3]). — Ein Porcellanschälchen wird mit einer alkoholischen *Phloroglucin-Vanillinlösung* ausgespült, der Ueberschufs zurückgegossen und der Alkohol verdunstet oder angezündet. In der Schale bleibt eine farblose, dünne Schicht von Phloroglucin und Vanillin zurück. Man dreht dieselbe über der mittelgrofsen Flamme einer Spirituslampe um, so dafs die Schicht von der Flamme nahezu berührt wird. Hierauf bringt man auf einem Kupfer- oder Platindraht eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in die Flamme hinein. Enthält dieselbe Halogen, so entsteht in der Schale sogleich der charakteristische rothe Farbstoff. Brennbare Gase werden direct angezündet, nicht brennbare läfst man in die Spiritusflamme hineinströmen. *Fa.*

P. N. Raikow. Anwendung von Phloroglucin-Vanillinlösung zum Nachweise von Schwefel und Stickstoff in organischen Verbindungen [4]). — Weitere Versuche ergaben, dafs die charakteristische Rothfärbung des *Phloroglucin-Vanillins* [5]) auch durch schwefel-, phosphor- und arsenhaltige organische Verbindungen hervorgebracht wird. Schwefelwasserstoff bewirkt für sich keine Färbung, sondern erst beim Verbrennen. Das wirksame Princip ist also die *schweflige Säure*. Es ist zu hoffen, dafs die Reaction zur *Unterscheidung von Oelen* dienen kann: Baumwollsamenöl, Rüböl, Leinöl geben die Reaction, Sesamöl, Ricinusöl, Nufsöl, Olivenöl, Erdnufsöl nicht. Da in diesen Fällen die Flamme stark rufst, so wird die Verbrennung in einem knieförmig gebogenen Röhrchen mit Hülfe eines Asbestdochtes vorgenommen. Ferner empfiehlt sich statt einer alkoholischen eine ätherische Phloroglucin-Vanillinlösung und anstatt eines Porcellanschälchens ein Porcellantiegeldeckel. Auch die Eiweifskörper liefern die Schwefelreaction. Stickstoff-

[1]) Chem. News 78, 97. — [2]) Arch. des Sc. biol. St. Petersburg 5, 176—179; Ref. Chem. Centr. 69, II, 132. — [3]) Chemikerzeit. 22, 20—21. — [4]) Daselbst, S. 377—379. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat.

haltige Substanzen verhalten sich verschieden, je nachdem der Stickstoff beim Verbrennen als solcher oder in Form von Säure oder als Ammoniak abgeschieden wird. Im ersteren Falle entsteht keine, im zweiten eine rothe, im dritten eine gelbe Färbung. *Fa.*

Antonio Longi. Beiträge zur Analyse schwefel- und halogenhaltiger organischer Substanzen [1]. — Ein zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas vorgeschlagener Apparat [2] eignet sich auch zur *Bestimmung des Schwefels und der Halogene in* solchen *organischen Substanzen*, welche entweder leicht flüchtig sind oder leicht in Producte zerfallen, die ihrerseits vollkommen flüchtig sind oder, wenn sie, mit Wasserstoff gemischt, eine Schicht rothglühenden Platinasbests passiren, ihren Schwefel in Schwefelwasserstoff, ihr Halogen in die betreffende Halogenwasserstoffsäure oder (bei Jodverbindungen) in freies Halogen verwandeln, ohne gleichzeitig condensirbare Kohlenstoffverbindungen zu geben. Die Ausführung ist ähnlich wie beim Schwefel- und Rhodansilber [2], zur Absorption der Verbrennungsgase dient eine 10 proc. Kalilauge, welche bei Schwefelbestimmungen mit Brom oxydirt, bei Halogenbestimmungen mit schwefliger Säure reducirt wird. Untersucht wurden mit zufriedenstellenden Resultaten: Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Aethylsulfid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloräthyl, Allylsulfid, Sulfocyanmethyl, Sulfocyanäthyl, Propylenbromid, Bromoform, Thioharnstoff, Thiooxamid, Sulfanilsäure, Sulfonal, Jodoform. Nicht anwendbar war die Methode beim Tetrabromthiophen und bei der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure. *Fa.*

Georg Gregor. Beitrag zur quantitativen Methoxylbestimmung [3]. — Es wird empfohlen, die ursprüngliche Zeisel'sche Vorschrift in der Weise abzuändern, daſs einmal das Jodsilber nicht gewogen, sondern maſsanalytisch (Titriren mit Rhodankalium nach Volhard) bestimmt wird. In zweiter Linie wird die vorgelegte Silbernitratlösung mit Salpetersäure angesäuert, wodurch eine raschere Zerlegung des Alkyljodids bewirkt wird und der Niederschlag nur noch Spuren von Silbernitrat enthält, welche sich durch kaltes Wasser leicht entfernen lassen. Endlich wird der Geiſsler'sche Apparat anstatt mit amorphem Phosphor mit einer Lösung von 1 Thl. Kaliumcarbonat und 1 Thl. arseniger Säure in 10 Thln. Wasser beschickt. Diese Lösung, welche vor jedem Versuch erneuert werden muſs, hält Jod und Jodwasserstoffsäure

[1] Gazz. chim. ital. 28, 247—252. — [2] Dieser JB., S. 846 f. — [3] Monatsh. Chem. 19, 116—121; Wien. Akad. Ber. 107, 140—145.

vollständig zurück, so dafs in der Vorlage keine Reduction von Silbernitrat mehr stattfindet. Die Dauer des Versuches wird durch diese Verbesserungen auf zwei Stunden abgekürzt. *Fa.*

L. Grünhut. Beiträge zur Untersuchung von Farben und gefärbten Nahrungsmitteln [1]). — Es wird eingehend beschrieben, wie in *Nahrungsmitteln Pikrinsäure*, *Gummi-Gutti*, *Corallin*, in *Fetten*, speciell in der *Butter*, *Dimethylamidoazobenzol* und *Orlean* nachzuweisen sind. *Fa.*

Truchon. Ueber die Temperatur bei der Verbrennung von Nahrungsmitteln [2]). — Nach Besprechung der verschiedenen Methoden zur *Veraschung* von *Nahrungsmitteln* wird ein Zusatz von Soda empfohlen, wenn in der Asche auch das *Chlor* bestimmt werden soll. Andernfalls treten Verluste ein. *Fa.*

C. Kippenberger. Zur Zerstörung organischer Substanzen in der gerichtlich-chemischen Analyse [3]). — Die Beobachtung Villiers', dafs die Zerstörung organischer Substanzen mit Hülfe von Salzsäure und Salpetersäure unter Zusatz einer Mangansalzlösung schnell und vollständig gelingt, konnte nicht bestätigt werden. Um die letzten Organtheile zu zersetzen, mufste gegen Ende der Operation noch Kaliumchlorat zugesetzt werden. Führt man jedoch die Zerstörung, wie üblich, mit Kaliumchlorat und Salzsäure aus, und setzt man von vornherein der Masse eine geringe Menge Mangansuperoxyd hinzu, so verläuft die Oxydation wesentlich schneller. Der Zusatz des Mangans macht es nöthig, den gewöhnlichen Untersuchungsgang etwas anders zu gestalten. Eine Anweisung dazu ist in der Abhandlung gegeben. *Smdt.*

H. Melzer. Beiträge zur forensischen Chemie [4]). — Zum *Nachweis von Phenol* bei forensischen Untersuchungen auf flüchtige Gifte setzt man zu 1 ccm der wässerigen Lösung des Destillates 2 ccm concentrirte Schwefelsäure, sowie 1 bis 2 Tropfen *Benzaldehyd* und kocht einmal auf. Die anfangs gelblichbraune Masse wird dunkelroth, und es scheiden sich bei nicht allzu verdünnten Lösungen rothe Harzmassen ab. Man läfst erkalten und fügt 10 ccm Wasser, sowie 20 proc. Kalilauge bis zur deutlichen alkalischen Reaction hinzu. Bei Anwesenheit von 0,0005 g Phenol tritt eine prachtvoll violettblaue Färbung auf. Die Reaction kann umgekehrt auch zum *Nachweis von Benzaldehyd* dienen. — Zum *Nachweis von Schwefelkohlenstoff* wird 1 ccm der alkoholischen

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 563—577; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 943—944. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 112—113. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. **1**, 683—687. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **37**, 345—358.

Lösung mit 1 ccm 20 proc. alkoholischer Kalilauge versetzt, nach einiger Zeit werden 5 Tropfen Jodäthyl zugefügt, aufgekocht und erkalten gelassen. Erhitzt man die Flüssigkeit nunmehr mit Ammoniak, so tritt, wenn auch nur 1 mg Schwefelkohlenstoff zugegen war, ein intensiver *Mercaptan*geruch auf. Kocht man die ammoniakalische Lösung mit alkoholischer Kalilauge und übersättigt nach dem Erkalten mit Salzsäure, so läfst sich in der Flüssigkeit mit Hülfe von Eisenchlorid Rhodankalium nachweisen. Statt dessen kann man auch durch die zu untersuchende Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure leiten, welche nachher über geschmolzenes Cyankalium wegstreicht. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so wird ein Theil des Cyankaliums in Rhodankalium übergeführt. Diese Reaction kann auch zum *Nachweis von Schwefelkohlenstoff in der Luft* dienen. Um *Pikrotoxin* zu erkennen, setzt man zu der zu untersuchenden Substanz einige Tropfen einer Mischung gleicher Theile Benzaldehyd und Alkohol und hierauf vorsichtig einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure. Es entsteht eine rothe, bei gröfseren Mengen von Pikrotoxin blaurothe Färbung. — Zum Nachweis von *Coniin* versetzt man die verdünnte alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff und läfst einige Minuten stehen. Hierauf fügt man 2 bis 3 Tropfen einer wässerigen Kupfersulfatlösung (1 : 200) zu. Es entsteht, je nach der Concentration, ein gelber bis brauner Niederschlag oder nur eine ebensolche Färbung. — *Nicotin*, in verdünnter Lösung mit 2 ccm Epichlorhydrin gekocht, giebt eine rothe Färbung, welche beim Coniin nicht auftritt. *Fa.*

C. Chabrie. Ueber einen Apparat zur Trennung von natürlichen organischen Substanzen [1]. — Der Apparat dient zur Trennung der verschiedenen Gruppen von organischen Substanzen auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften zwischen — 20° und + 100° und besteht aus zwei cylindrischen Glasgefäfsen, die auf einander gesetzt sind und an dieser Stelle durch einen Metallring abgedichtet werden. Der untere Theil hat einen Bodentubulus mit Gummistopfen, durch welchen ein verschiebbares Glasrohr geführt ist, welches aufsen durch Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist und dazu dient, Flüssigkeit aus dem Gefäfse abzuziehen. Der obere Theil ist dreifach tubulirt und trägt einen Rückflufskühler, dessen oberes Ende mit einer Gasentbindungsröhre, die in einer pneumatischen Wanne unter Quecksilber endigt, versehen ist, aufserdem ein Thermometer und

[1] Bull. soc. chim. [3] 19, 100—102.

einen Rührer. Der untere Theil ist noch mit einem Metallgefäfs umgeben, welches als Wasser- oder Oelbad oder auch als Kühlgefäfs benutzt werden kann. Der Apparat dient zum Trennen und Auswaschen von Flüssigkeiten und Niederschlägen und als Extractionsapparat und soll besonders ein Ersatz für den Scheidetrichter sein. *B.*

Eduard Spaeth. Scheidetrichter für forensisch-chemische und andere Zwecke [1]). — Der Trichter besitzt neben dem geraden Abflufsrohr noch ein schräg gestelltes Rohr; beide münden mit dem oberen Ende bei einem Zweiweghahn, der sie mit dem Trichterraum verbindet, bezw. sie gegen diesen abschliefst. Die Vorrichtung gestattet, die wässerige Flüssigkeit durch ein Rohr, die Ausschüttelungsflüssigkeit durch ein anderes abzulassen. Dadurch wird eine Verunreinigung der letzteren durch etwa haften gebliebene Theilchen der ersteren vermieden, und die Trennung ist sehr scharf. *Smdt.*

Richard Reik. Scheidetrichter für forensisch-chemische und andere Zwecke [2]). — Der Scheidetrichter hat gerade, steil abfallende Wände, einen hohlen, durchlochten Stöpsel und einen entsprechend durchbrochenen Stöpselhals und besitzt neben dem eigentlichen Abflufsrohr noch ein mit Hahn versehenes Capillarrohr. Durch diese Einrichtung wird bewirkt, dafs die Flüssigkeiten glatt ablaufen, dafs der nach dem Schütteln meist bestehende Druck ohne Substanzverlust aufgehoben werden kann, und dafs die Schichten auf das Genaueste getrennt werden können. *Smdt.*

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

A. Goldberg. Zur Ermittelung der Anzahl der isomeren Aethane (C_nH_{2n+2}, Paraffine) mit Bezugnahme auf die Genfer Nomenclatur [3]). — Die Arbeit, welche zusammen mit O. Korschelt ausgeführt wurde, läfst sich im Auszuge nicht wiedergeben. Erwähnt sei nur, dafs, trotzdem von einem anderen Princip ausgegangen wurde, die erhaltenen Resultate mit den-

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 96—98. — [2]) Daselbst, S. 400. — [3]) Chemikerzeit. 22, 395—400.

jenigen von Cayley[1]), Schiff[2]), Herrmann[3]) und Losanitsch[4]) übereinstimmen, nicht aber mit denjenigen von Tiemann[5]). *Fa.*

F. Herrmann. Entgegnung[6]). — Betrifft einen Rechenfehler in einer von Losanitsch[7]) mitgetheilten Tabelle über die möglichen *Paraffine* der Formel $C_{12}H_{26}$. *Fa.*

Berthelot. Chemische Wirkungen des elektrischen Stromes auf organische Verbindungen. Gasförmige Systeme. Kohlenwasserstoffe und Stickstoff[8]). — Methan, Aethan, Aethylen, Acetylen, Propylen, Trimethylen und Allylen wurden, zuerst für sich, dann mit demselben Volum Stickstoff gemischt, 24 Stunden lang der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Das Resultat war folgendes. 1. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} polymerisiren sich ohne Wasserstoffverlust. 2. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} polymerisiren sich unter Verlust von Wasserstoff zu cyklischen Kohlenwasserstoffen $(C_nH_{2n})_m$–H_2, wobei $m = 4$ oder 5 oder ein Vielfaches dieser Zahlen ist. 3. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} verlieren 2 Atome Wasserstoff pro Molekül und liefern anscheinend dieselben Producte wie die Aethylenkohlenwasserstoffe. 4. Alle untersuchten Kohlenwasserstoffe nehmen Stickstoff auf unter Bildung von — wahrscheinlich cyklischen — Polyaminen. 5. Diese Polyamine scheinen bei den Aethylenkohlenwasserstoffen Diamine, bei den übrigen Tetramine zu sein. *Fa.*

Francis E. Francis und Sydney Young. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paraffine und andere Kohlenwasserstoffe[9]). — Um reines *Normalhexan* aus dem *amerikanischen Petroleum* abzuscheiden, wurden Methylpentamethylen und Isohexan aus dem nahezu reinen Kohlenwasserstoff dadurch entfernt, dafs derselbe mehrere Tage mit rauchender Salpetersäure erwärmt wurde. Auch andere Isoparaffine: Isopentan, Isoheptan, Isooctan, Diisobutyl werden durch Salpetersäure angegriffen, dagegen die normalen Paraffine nur sehr langsam. Im ersteren Falle giebt die Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser flüssige oder feste Nitroproducte. Von letzteren werden folgende isolirt: *Trinitroisohexan*, $C_6H_{11}(NO_2)_3$, hexagonale Platten vom Schmelzp. 85,5 bis

---

[1]) Ber. 8, 1056. — [2]) Ber. 8, 1542. — [3]) Ber. 13, 792; 30, 2423; 31, 91; JB. f. 1897, S. 1053; vgl. das folgende Referat. — [4]) Ber. 30, 1917, 3059; JB. f. 1897, S. 1053, 1055. — [5]) Ber. 26, 1605; JB. f. 1893, S. 602. — [6]) Ber. 31, 91. — [7]) Ber. 30, 1918, 3060; JB. f. 1897, S. 1053, 1055. — [8]) Compt. rend. 126, 567—575. — [9]) Chem. Soc. J. 73, 928—932; Chem. News 78, 262; vgl. Konowalow, Ber. 25, Ref. 108; JB. f. 1892, S. 1081; Markownikow, Ber. 30, 974, 1222; Ann. Chem. 301, 201; JB. f. 1897, S. 1081; Zelinsky, Ber. 30, 389; JB. f. 1897, S. 1724.

86°, *Trinitroisoheptan*, $C_7H_{13}(NO_2)_3$, gut ausgebildete Platten vom Schmelzp. 194°, *Trinitrodiisobutyl*, $C_8H_{15}(NO_2)_3$, grofse, farblose Platten vom Schmelzp. 91°. Das gereinigte *Normalhexan* zeigte das spec. Gew. 0,67693 bis 0,67713 und den Siedep. 68,95°. *Fa.*

W. A. Noyes und J. W. Shepherd. Die Bestimmung von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Explosion bei der technischen Gasanalyse [1]). — Die vierte Kugelröhre des Orsatapparates wird durch eine Explosionspipette von besonderer, durch Zeichnung erläuterter Form ersetzt. Nachdem beispielsweise aus dem Leuchtgase die Kohlensäure, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und der Sauerstoff in üblicher Weise entfernt sind, wird das restirende Gas mit Sauerstoff zur Explosion gebracht. Man hat alsdann:

$$H = \text{Contraction} - \text{verbrauchter O},$$
$$CO = {}^2/_3(2\,CO_2 + {}^1/_2\,H - \text{verbrauchter O}),$$
$$CH_4 = CO_2 - CO,$$
$$N = \text{Gesammtvolumen} - (H + CO + CH_4).$$

Zur Bestimmung des nach der Explosion übrig bleibenden Sauerstoffs ist mit dem Orsatapparat ein kleiner Wasserstoffentwickelungsapparat combinirt, welcher mit Aluminiumfolie und Kalilauge beschickt wird. *Fa.*

Edward H. Earnshaw. Die chemische Zusammensetzung und die technische Analyse des Wassergases [2]). — Die üblichen Methoden der Gasanalyse setzen voraus, dafs die Absorption des *Kohlenoxyds* durch Kupferchlorürlösung eine vollständige ist, und dafs das zu untersuchende Gas aufser Methan keine höheren *Paraffine* enthält. Beides ist nun beim *Wassergas* nicht der Fall. Trotzdem läfst sich, wie durch eine Reihe von Gleichungen bewiesen wird, aus den beim Hempel'schen Analysengang erhaltenen Resultaten die richtige Zusammensetzung des Wassergases berechnen, ebenso direct aus diesen Resultaten der *Heizwerth*. Bei dieser Gelegenheit werden verschiedene, eine gröfsere Genauigkeit beim Ablesen bezweckende Abänderungen der bekannten Hempel-schen *Gasbürette* empfohlen und Einzelheiten bei Handhabung dieser Bürette eingehend besprochen. *Fa.*

Antonio Longi. Ueber die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas [3]). — Nach Besprechung sämmtlicher, für den obigen Zweck angegebenen Methoden wurde ein Apparat zur Verbrennung des Leuchtgases im Luftstrome und zur Absorption der gebildeten

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 343—348. — [2]) J. Frankl. Inst. 146, 161—176, 303—307. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, I, 1—11, 322—323.

Schwefelsäure beschrieben. Dafs damit richtige Resultate erhalten werden, wurde durch Versuche mit Schwefelsilber und Rhodansilber gezeigt. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs die Substanz in einem schwer schmelzbaren Rohre im Wasserstoffstrome zersetzt und der mit dem schwefelhaltigen Gase beladene Wasserstoff vor der Verbrennung durch eine Schicht rothglühenden Platinasbests geleitet wurde. *Fa.*

J. Rose-Innes und Sydney Young. Die thermischen Eigenschaften des normalen Pentans[1]). — Die hier nur kurz erwähnte Arbeit ist rein physikalischer Natur und behandelt die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Volumen des *normalen Pentans*[2]). *Fa.*

C. Friedel und A. Gorgeu. Ueber die Zersetzung eines gesättigten linearen Kohlenwasserstoffs durch Aluminiumchlorid[3]). — *Hexan*, dargestellt aus Mannit oder aus Propyljodid, giebt bei der Einwirkung von *Aluminiumchlorid Pentan*, C_5H_{12} (Siedep. 35°), welches seinerseits durch das Aluminiumchlorid wieder angegriffen wird und gasförmiges *Butan* liefert. Im Rückstand bleibt eine geringe Menge einer dicken, braunen Flüssigkeit, welche sich dem Aluminiumchlorid durch Aether entziehen läfst. Die Wirkung des ersteren besteht also im Wesentlichen in einer Abspaltung von Methylgruppen. *Fa.*

D. Hamilton Jackson und Sydney Young. Die Siedepunkte und specifischen Gewichte von Mischungen von Benzol und Normalhexan[4]). — Bei der Fractionirung des amerikanischen Petroleums geht das Benzol zum gröfsten Theil schon bei 65° über. Der Grund dieser Siedepunktserniedrigung liegt darin, dafs aromatische Kohlenwasserstoffe und Paraffine, trotzdem sie in allen Verhältnissen mischbar sind, sich ähnlich verhalten wie nur theilweise mischbare Flüssigkeiten. Dies äufsert sich auch dadurch, dafs beim Mischen regelmäfsig eine Ausdehnung eintritt. Setzt man dem normalen Hexan 10 Proc. Benzol zu, so wird sein Siedepunkt stark erhöht, umgekehrt wird derjenige von Benzol durch Zusatz von Normalhexan stark erniedrigt. Eine gröfsere Zahl derartiger Mischungen wurde untersucht und die Resultate in zwei Tabellen niedergelegt. In Folge der obigen Erscheinung ist es unmöglich, reines Normalhexan durch Destillation aus einem Gemisch mit Benzol abzuscheiden, während es leicht ist, Benzol

---

[1]) Chem. News 78, 301. — [2]) Vgl. Young, Chem. Soc. J. 71, 442; JB. f. 1897, S. 1068. — [3]) Compt. rend. 127, 590—594. — [4]) Chem. Soc. J. 73, 922—928; Chem. News 78, 262.

aus einem Gemisch mit einer mäßsigen Menge Hexan rein zu gewinnen. *Fa.*

Sydney Young. Dampfdrucke, specifische Volumina und kritische Constanten des normalen Heptans[1]. — Die Resultate der Untersuchung sind in Tabellen zusammengestellt. Für die kritischen Constanten des *normalen Heptans* wurden folgende Werthe gefunden: Temperatur 266,9°, Druck 20415 mm, Dichte 0,2344, Volumen eines Gramms 4,266 ccm, Molekularvolumen 425,7. *Fa.*

Francis E. Francis und Sydney Young. Die Abscheidung von Normal- und Isoheptan aus amerikanischem Petroleum[2]. — Durch fractionirte Destillation können die Heptane nur in Mischung mit Naphtenen von naheliegendem Siedepunkte erhalten werden. Ein derartiges Gemisch wurde bromirt und die Bromderivate durch Fractionirung unter vermindertem Druck getrennt. So konnten *Normalheptylbromid* (Siedepunkt bei 70 mm 93°, $d\frac{0}{4} = 1,1577$) und *Isoheptylbromid* (Siedepunkt bei 70 mm 84°, $d\frac{0}{4} = 1,1667$) gewonnen werden. Sie wurden in alkoholischer Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure durch ein Kupfer-Zinkpaar reducirt. Die Ausbeute an den reinen Kohlenwasserstoffen, besonders an *Isoheptan*, war nur gering. Letzteres siedete bei 89,9 bis 90,4°, das *normale Heptan* bei 98,25 bis 98,45°, die Dichte $d\frac{0}{4}$ war 0,70670 bezw. 0,70186. Die kritischen Constanten des normalen Heptans stimmten mit denjenigen des Heptans aus Pinus sabiniana[3] gut überein. *Fa.*

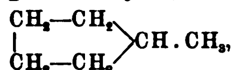
Ossian Aschan. Nachweis von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku[4]. — Die Fraction 57 bis 59° des russischen Petroleums, $d\frac{17,25}{4} = 0,66485$, besteht aus *Diisopropyl* bezw. *Tetramethyläthan*, $(CH_3)_2CH . CH(CH_3)_2$, für welches der Siedep. 58° und das spec. Gew. 0,688 bei 17,5° angegeben werden. Die Chlorirung ergab ein *tertiäres Monochlorid* vom Siedep. 117 bis 119° (nach Silon 118°) und dem spec. Gew. 0,8769 bei 22° (nach Pawlow 0,8784 bei 19°), sowie ein primäres Monochlorid vom Siedep. 123 bis 125° (nach Silon 124°). *Fa.*

Ossian Aschan. Ueber das Vorkommen von Methylpentamethylen in kaukasischem Petroläther[5]. — Eine bei ungefähr 71° siedende Fraction des obigen Aethers, $d\frac{20}{4} = 0,7145$, ergab

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 675—681; Chem. News 78, 249. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 920—922; Chem. News 78, 262. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Ber. 31, 1801—1803. — [5]) Ber. 31, 1803—1806.

bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure und Essigsäure, mufs also *Methylpentamethylen*,



enthalten. Bei der Oxydation entsteht auffallender Weise auch ziemlich viel *Nitrobenzol*. *Fa.*

Sydney Young. Die Zusammensetzung des amerikanischen Petroleums [1]). — Durch weitgehende Fractionirung und Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittelst Salpeterschwefelsäure wurden in dem zwischen 25 und 115° siedenden Antheil des amerikanischen Petroleums folgende Kohlenwasserstoffe nachgewiesen: *Isopentan*, Siedep. 27,95°; *normales Pentan*, Siedep. 36,3°; *Pentamethylen*, Siedepunkt etwa 50°; *Isohexan*, wahrscheinlich gemischt mit niedriger siedenden Isomeren, Siedepunkt etwa 61°; *normales Hexan*, Siedep. 68,95°; *Methylpentamethylen*, Siedepunkt etwa 72°; *Benzol*, Siedep. 80,2°; *Hexamethylen*, Siedep. 80,8°; *Isoheptan* (und andere Isomere ?), Siedep. 90,3; *Dimethylpentamethylen* (?), Siedepunkt etwa 94°; *normales Heptan*, Siedep. 98,4°; *Methylhexamethylen*, Siedepunkt etwa 102°; *Toluol*, Siedep. 110,8°. Sowohl amerikanisches, als galizisches und russisches Petroleum enthalten dieselben Classen von Kohlenwasserstoffen: Paraffine, Polymethylene (Naphtene) und aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Unterschied im specifischen Gewicht wird lediglich durch das Mengenverhältnifs bedingt. Der Gehalt an Naphtenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen scheint im russischen Petroleum am höchsten, im amerikanischen am geringsten zu sein. *Fa.*

Th. Lehmann. Ueber Erdölbildung [2]). — Nach dem Vorgange von Engler wurden *Fischthran-Druckdestillate* untersucht. Ihre Zusammensetzung entsprach ganz derjenigen des natürlichen *Erdöls*, so dafs für die Bildung des letzteren ein ähnliches Ausgangsmaterial angenommen werden mufs. *Fa.*

Victor Syniewski. Ueber die Verdampfungswärme einiger Fractionen des Erdöls von Kleczanys [Galizien] [3]). — Zunächst wird ein Apparat zur continuirlichen Destillation von Erdölen eingehend beschrieben und durch Zeichnung erläutert. Mit Hülfe dieses Apparates wurde das oben näher bezeichnete *Erdöl* in Intervallen von je 20°, von 110 bis 250°, fractionirt. Das specifische Gewicht stieg von 0,7416 bis 0,8130. Die specifische Wärme

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 905—920; Chem. News 78, 261—262. — [2]) N. Jahrb. f. Mineral. 1898, II, 267; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1071—1072; vgl. JB. f. 1897, S. 1072 ff. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 621—623.

sank mit steigendem Siedepunkte von 0,5671 auf 0,4767. Die Verdampfungswärme sank zunächst von 63,54 auf 60,00 cal. (Fraction 170 bis 190°), stieg dann aber wieder bis auf 62,56 cal., was auf eine theilweise Zersetzung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe zurückgeführt wird. *Fa.*

Chas. L. Reese. Petroleumeinschlüsse in Quarzkrystallen[1]. — Die betreffenden, vollkommen durchsichtigen Krystalle, von denen photographische Abbildungen beigegeben sind, stammen aus Alabama. Beim Erhitzen in Wasser wurden sie unter explosionsartigen Erscheinungen gesprengt. Das in Höhlungen enthalten gewesene Oel wurde nicht chemisch untersucht, stimmte aber im Geruch und im Aussehen mit *Petroleum* überein. Auch kommt solches in der Nachbarschaft des Fundortes vor. *Fa.*

A. Luedecke in Berlin. Verfahren zum Festmachen von Petroleum oder Petroleumdestillat unter Verwendung von Wollfettsäuren. D. R.-P. Nr. 95902[2]. — Fettsäuren aus Wollfett werden in *Petroleum* oder dessen Destillaten gelöst, die Lösung auf 120 bis 200° erhitzt und die Hydrate der Alkalien oder alkalischen Erden zugesetzt; oder man löst wasserfreie Seifen aus Wollfettsäuren in Petroleum auf. *Sd.*

R. Zaloziecki. Die Verwerthung der Abfälle der Petroleumfabriken[3]. — Nach Besprechung der schon bekannten Methoden wird empfohlen, aus der Abfallsäure durch Verdünnen mit kaltem Wasser den Säuretheer abzuscheiden und diesen auf Lacke zu verarbeiten. Die verdünnte Schwefelsäure läfst man auf reine, feuerfeste *Thone* einwirken, wodurch Aluminiumsulfat erhalten wird. Mit Hülfe der geklärten Abfalllauge läfst sich alsdann auch Natriumaluminat und aus diesem durch Zersetzung mit Säuren reine Thonerde gewinnen. *Fa.*

Iltyd J. Redwood. Die Mineralöle und ihre Nebenproducte nebst einer kurzen Geschichte der schottischen Schieferölindustrie, einer Beschreibung der geologischen und geographischen Vertheilung der schottischen Schiefer und der Regeneration der zur Raffination benutzten Säure und Lauge, sowie einer Patentliste, die Apparate und Verfahren zur Erzeugung und Raffination von Mineralölen betreffend. Aus dem Englischen übersetzt von Leopold Singer[4]. — Die vorliegende Uebersetzung schliefst sich eng an das englische Original an, dessen Inhalt sich aus der

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 795—797. — [2]) Patentbl. 19, 127. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 27—29. — [4]) Octav, XXIII u. 345 Seiten, Leipzig 1898, Verlag von Eduard Baldamus (Baldamus u. Mahraun).

Ueberschrift bereits ergiebt. Verfasser ist der Meinung, dafs gerade die schottische Schieferölindustrie unter dem Anprall der amerikanischen Concurrenz eine besondere Thätigkeit in der Erfindung und Verbesserung von Fabrikationsmethoden habe entfalten müssen, und glaubt daher, durch eine ausführliche Mittheilung derselben den interessirten Fachkreisen zu nützen. Vermöge der aufserordentlichen Fachkenntnifs des Verfassers und bei der Fülle von technischen Einzelheiten, welche bei den einschlägigen Fabrikationsverfahren eingehend beschrieben und durch Abbildungen erläutert werden, ist das Werk als eine werthvolle Bereicherung der Literatur der Mineralölindustrie zu betrachten und dürfte dem speciellen Fachmann von unzweifelhaftem Nutzen sein. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur noch erwähnt, dafs neben der Schilderung der eigentlichen Fabrikationsverfahren auch der Beschreibung der Laboratoriumsarbeit ein breiter Raum gewidmet ist. *Kp.*

Richard Kifsling. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels[1]. — Nach Besprechung der für obigen Zweck üblichen Methoden und ihrer Mängel wird ein Verfahren empfohlen, welches trotz grofser Einfachheit jene Mängel nicht zeigen soll. Der erforderliche Apparat ist durch Zeichnung veranschaulicht. *Fa.*

Leopold Singer. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels[2]. — Das von Kifsling[3] vorgeschlagene Verfahren wird lediglich als eine Modification der „amerikanischen“ Methode und daher als mangelhaft bezeichnet. *Fa.*

Richard Kifsling. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels[4]. — Die Einwände Singer's[5] werden als unbegründet zurückgewiesen. *Fa.*

Leopold Singer. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels[6]. — Das gegen Kifsling's Methode Vorgebrachte[7] wird aufrecht erhalten und ihm Mangel an Gründlichkeit vorgeworfen. *Fa.*

P. Soltsien. Polarisation des Paraffinöls[8]. — Alle *Paraffinöle* des Handels zeigen eine geringe Rechtsdrehung, die anscheinend mit der Dichte der Oele steigt. Es wurde gefunden: $+1^{0}14'$

[1]) Chemikerzeit. 22, 209—210. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 65—67. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 87—88. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 138—139. — [7]) Vgl. das vorletzte Referat. — [8]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 223; Ref. Chem. Centr. 69, I, 869.

bis $+4^0 11'$, speciell für das officinelle *Paraffinum liquidum* $3^0 23'$ bis $4^0 11'$. *Fa.*

P. Soltsien. Polarisation des Paraffinöls [1]). — Ein gelbliches und ein weifses russisches *Vaselinöl* zeigten bei der Dichte $d_{15} = 0{,}8675$ bezw. 0,862 die Ablenkung $[\alpha]_D = +1^0 1'$ bezw. $+1^0 6'$. *Fa.*

D. Holde und L. Allen. Die quantitative Bestimmung des Paraffins in Destillaten des Rohpetroleums und des Braunkohlentheers [2]). — In Fortsetzung früherer Arbeiten [3]) wurde eine Reihe von Versuchen, wegen deren Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen werden mufs, über folgende Fragen angestellt: 1. Löslichkeit und Schmelzpunkt der *Paraffine* aus Rohpetroleum verschiedener Darstellung bezw. der Destillate des Rohpetroleums; 2. Bestimmung der Paraffine in Mischung mit viel oder wenig Oel, Verdampfbarkeit der Braunkohlentheerparaffine bei 100 bis 125^0 [4]); 3. Löslichkeit der Paraffine in Alkohol-Aether und in absolutem Alkohol bei -15^0; 4. Werth des Aether-Alkoholverfahrens bei der Paraffinbestimmung in Producten der Braunkohlentheerindustrie. Schliefslich wurde ein von Aisinmann [5]) vorgeschlagenes Verfahren zur Paraffinbestimmung geprüft und für hochsiedende Mineralöle als unbrauchbar, für die sogenannten Paraffinmassen und für leichtere Oele als eher geeignet befunden. *Fa.*

O. Helmers in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von geschmacklosen Erdalkali- und Metallsalzen der sauren, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen. D. R.-P. Nr. 99124 [6]). — Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle u. s. w. erhaltenen, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen, insbesondere *Ichthyol*, geben Erdalkali- und Metallverbindungen, welche einen starken Geschmack besitzen. Durch Auswaschen dieser Salze mit Alkohol, Methylalkohol, Aether oder Essigäther kann man nun diesen Salzen die den Geschmack bedingenden Substanzen vollständig entziehen. *Sd.*

O. Helmers in Hamburg. Verfahren zur Herstellung fast geruchloser Präparate aus den durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen. D. R.-P.

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. **4**, 464; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 455; vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Mitth. Techn. Vers.-A. Berlin **16**, 97—113; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 138—140. — [3]) JB. f. 1897, S. 1084. — [4]) Vgl. Eisenlohr, JB. f. 1897, S. 1084. — [5]) JB. f. 1897, S. 1085. — [6]) Patentbl. **19**, 707.

Nr. 99765[1]). — Das Verfahren besteht darin, die Präparate (*Ichthyol*) mit schwachen Oxydationsmitteln, am besten mit Wasserstoffsuperoxyd, zu behandeln. *Sd.*

Richard Kifsling. Die Werthbestimmung des Mineralmaschinenfettes[2]). — Die sogenannten *consistenten Maschinenöle* sind Gemische von *Mineralöl* und Kalkseife. Sie sollen nicht mehr als 2 Proc. anorganische Bestandtheile, ausschliefslich in Form von Seife, enthalten. Zur Consistenzbestimmung dient ein vom Verfasser früher angegebenes Verfahren. Die Bestimmung des verseifbaren Oels und des unverseifbaren Mineralöls läfst sich mit annähernder Genauigkeit in sehr einfacher Weise durch Messung vornehmen, indem man in einem entsprechend getheilten Cylinder das Fett zuerst mit Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Oel nachher mit Kalilauge verseift. *Fa.*

Richard Kifsling. Die Ermittelung des Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle bei unterhalb 0° liegenden Temperaturen[3]). — Anstatt des in der Königl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg benutzten und bei den preufsischen Bahnverwaltungen vorgeschriebenen Apparates zur Ermittelung des „Fliefsvermögens der Mineralöle in der Kälte“[4]) wird ein anderer, einfacherer Apparat vorgeschlagen und durch Zeichnung erläutert. *Fa.*

Richard Kifsling. Die Ermittelung des Flüssigkeitsgrades paraffinarmer Schmieröle bei unterhalb 0° liegenden Temperaturen[5]). — Verfasser vertheidigt die von ihm vorgeschlagene Methode[6]) gegen eine in der Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind.[7]) erschienene abfällige Kritik. *Fa.*

Clifford Richardson. Ueber die Natur und den Ursprung des Asphalts[8]). — Von der sehr umfangreichen Abhandlung sei Folgendes erwähnt. Bei der Extraction des *„Bitumens“* mufs das Lösungsmittel vollkommen wasserfrei sein, deshalb sind Schwefelkohlenstoff und Naphta dem Terpentingeist und Chloroform vorzuziehen. Das Trocknen des Asphalts vor dem Extrahiren geschieht am besten im Vacuum über Schwefelsäure. Ist dies nicht möglich, sondern Erhitzen nöthig, so ist ein Verlust an Kohlenwasserstoffen unvermeidlich. Ferner geht beim Erhitzen ein Theil des Schwefels verloren, wahrscheinlich in Form von Schwefel-

---

[1]) Patentbl. 19, 835. — [2]) Chemikerzeit. 22, 22—23. — [3]) Daselbst, S. 78—79, 100—101. — [4]) Vgl. Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel, Berlin, Julius Springer, 1897. — [5]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 86—87. — [6]) Vgl. das vorangehende Referat. — [7]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 76. — [8]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 13—32, 118.

wasserstoff. Das lösliche Bitumen besteht in der Hauptsache aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Schwefelderivaten (wahrscheinlich Mercaptane und Sulfide), es enthält keinen Sauerstoff, aber etwas Stickstoff und viel Schwefel. Dagegen ist die durch die obigen Lösungsmittel nicht extrahirbare organische Substanz (organisches Nicht-Bitumen) reich an Sauerstoff. Durch Destillation des Bitumens mit überhitztem Wasserdampf erhält man ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche sich beim Stehen sehr stark polymerisiren. Wahrscheinlich entsteht auch der *Asphalt* selbst auf diesem Wege. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure läfst sich der gröfste Theil des Bitumens in Lösung bringen, Erdölresiduen werden hierbei viel weniger angegriffen. Auch der härteste Asphalt ist im Vacuum theilweise flüchtig. Durch Lösungsmittel läfst sich der Asphalt zerlegen in einen öligen und einen festen Antheil. Letzterer ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar, löst sich aber in dem öligen Antheil auf. Der feste Antheil enthält immer mehr Schwefel als der flüssige. Auch von den natürlichen Asphalten sind die weicheren stets schwefelärmer, als die härteren. Beim Erhärtungsprocefs scheint somit der Schwefel eine wichtige Rolle zu spielen. *Fa.*

S. F. Peckham. Ueber die technische Analyse von Asphalten[1]). — Eine allgemein anwendbare Untersuchungsmethode ist die folgende. Eine etwa $^1/_2$ g Bitumen entsprechende Menge *Asphalt* wird auf einem Filter zunächst mit Petroläther, dann mit siedendem Terpentingeist, hierauf mit Chloroform und schliefslich mit Salzsäure ausgezogen. In der Petrolätherlösung sind hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe und basischen Oele, in der Terpentinlösung organische Thonerdeverbindungen, in der Chloroformlösung die „Torfsäuren“ (peat acids) enthalten. Die Salzsäure entfernt Calcium- und Magnesiumcarbonat, sowie Calciumsulfat. Der Rückstand wird zur Bestimmung des Pyritschwefels, der Kieselsäure, des Eisenoxyds und der Thonerde mit Soda und Salpeter geschmolzen. Zur Bestimmung des Gesammtschwefels wird eine besondere Portion mit Soda und Salpeter geschmolzen. Zur Prüfung auf stickstoffhaltige (basische) Oele durch den Geruch wird der Asphalt in reinem Benzol gelöst, die benzolische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit Salpeterlösung behandelt. Freier Schwefel findet sich in der Petrolätherlösung. Das organische Nicht-Bitumen besteht aus Koke, Torfsäuren und

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 438—439.

Humussubstanz, manchmal enthält es auch zerfallene Holzfaser und Schwefel. *Fa.*

S. F. Peckham. Bemerkungen über Asphalt[1]). — Gegenüber Richardson[2]) wird ausgeführt, dafs Naphta und Schwefelkohlenstoff zur Extraction des Bitumens ganz ungeeignet seien. Erstere löst aufser dem Bitumen auch Salze, letzterer ist sehr schwierig zu reinigen, lästig in der Anwendung und löst das Bitumen nur unvollständig. Ein Trocknen des Asphalts im Vacuum ist ganz überflüssig. Auch der übrige Theil der Richardson'schen Arbeit wird abfällig kritisirt. *Fa.*

H. Endemann. Ueber Asphalt[3]). — *Asphaltogen*[4]) wurde im Luftbade mehrere Tage auf 200° erhitzt, wodurch es in Aether theilweise unlöslich wurde. Dagegen löste sich der ätherunlösliche Antheil in Chloroform und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben als eine schwarze, harte, glänzende Masse mit sehr hohem Schmelzpunkt. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{26}H_{26}$, so dafs also nicht, wie früher[4]) angegeben wurde, als Zwischenproduct bei der Oxydation des Asphaltogens *Asphalten*, $C_{26}H_{36}$, entsteht. Im Uebrigen werden die früheren Angaben aufrecht erhalten, hauptsächlich die, dafs ein richtiger harter Asphalt nicht durch Oxydation eines flüssigen Asphalts entstehen kann. Gegen Peckham[5]) und Richardson[5]), deren Theorien und Analysenmethoden jeder Werth abgesprochen wird, polemisirt Verfasser in ziemlich scharfer Weise. *Fa.*

S. F. Peckham. Die Technologie der californischen Bitumina[6]). — Ein historischer Rückblick auf die Entwickelung der Technologie und Chemie des *californischen Petroleums* bestätigt, was Verfasser schon im Jahre 1871 ausgesprochen hatte, dafs nämlich obiges Petroleum niemals ein so gutes Leuchtöl liefern werde wie das pennsylvanische, weil es Kohlenwasserstoffe der Benzol- oder einer ähnlichen kohlenstoffreichen und wasserstoffarmen Reihe enthält, welche eine vollkommene Verbrennung verhindern und die Flamme gelb färben. Die leichte Polymerisirbarkeit des californischen Oels ist nicht Kohlenwasserstoffen, sondern unbeständigen stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheilen zuzuschreiben. *Fa.*

E. H. Hodgson. Die Bestimmung des Schwefels im Asphalt[7]). — In einer Reihe von *Asphaltmustern* wurde nach vier ver-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1003—1005. — [2]) Vgl. das vorletzte Referat. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1005—1008. — [4]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1086. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) J. Frankl. Inst. 146, 45—55. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 882—889.

schiedenen Methoden der Schwefel bestimmt. Die höchsten Resultate gab die Methode Carius, bei welcher übrigens eine vollständige Oxydation durch die Salpetersäure nicht zu erreichen war, sondern regelmäſsig ein Rückstand blieb, welcher durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat und Salpeter aufgeschlossen wurde. Die niedrigsten Resultate wurden erhalten, wenn der Asphalt direct mit Kaliumnatriumcarbonat und Salpeter geschmolzen wurde. Bei der dritten Methode wurde der Asphalt mit Kaliumnatriumcarbonat und Aetznatron unter Zusatz von Natriumsuperoxyd geschmolzen, bei der vierten (Methode Eschka) mit Magnesia und dem Carbonatgemisch unter nachherigem Zusatz von Ammoniumnitrat geglüht. Beide Methoden geben annähernd dieselben Resultate, der Verfasser giebt der letzten den Vorzug. Die gefundenen Zahlen schwankten bei den verschiedenen Sorten zwischen 2,66 und 7,51 Proc. *Fa.*

N. Kromer. Ueber die Untersuchung des Masuts[1]). — 100 Proben von *Masut* (Petroleumrückstände, in Ruſsland in ausgedehntem Maſsstabe als Heizmaterial benutzt) wurden in folgender Weise untersucht. Es wurde mit Hülfe des Engler'schen Normalkölbchens der Beginn des Siedens (110 bis 250°) und die Menge des bis 310° übergegangenen Destillates (6,0 bis 72,9 Proc.) festgestellt. Ferner wurde das specifische Gewicht des Destillates (0,8358 bis 0,8707 bei 15°) und endlich noch (im Pensky-Martensapparat) der Entflammungspunkt des Masuts ermittelt. Letzterer soll gesetzlich nicht unter 70° liegen, 30 Proc. der untersuchten Muster entsprachen dieser Bedingung nicht. *Fa.*

Edgar v. Boyen. Zur Werthbestimmung des galizischen Ozokerits[2]). — 5 g *Ozokerit* werden — wie im Groſsen — mit Schwefelsäure, Entwässerungs- und Entfärbungspulver behandelt. Unter Wegfall der Warmpresse wird dann das *Ceresin* direct mit Benzin extrahirt. *Fa.*

C. Istrati. Rumänit[3]). — Eine Probe des *Succinits* von Valca Buluï im Bezirk Bouzéou war vollkommen klar und gelbem Glase täuschend ähnlich. Das specifische Gewicht war $d_{25} = 1,0536$, der Brechungswinkel 37° 30′. Die Probe schwärzte sich bei 325°, ohne zu schmelzen, und ergab bei der Analyse 79,89 Proc. C, 10,62 Proc. H, 0,876 Proc. S, 0,096 Proc. Asche. *Fa.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 176—181. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 383. — [3]) Bulletin de la Société des Sc. de Boucarest 7, 272—273; Ref. Chem. Centr. 69, II, 732.

Watson Smith. Ueber einen centralamerikanischen, in Benzol gröfstentheils löslichen Lignit[1]). — Das betreffende Mineral hat ganz das Aussehen einer guten Kohle. Es ist sehr leicht brennbar. Nicht schmelzbar, wird es bei etwa 300° weich. Sein specifisches Gewicht ist 1,26, sein Schwefelgehalt 9,10 Proc., sein Aschengehalt 3,76 Proc. Die Asche besteht hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd. Beim Vergasen liefert es 12,44 Proc. Theer und 44,8 Proc. Kokes. In Benzol lösen sich 80,1 Proc., nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gehen 20,4 Proc. zwischen 120 und 350°, 20,1 Proc. über 350° über. Die Destillate riechen wie russisches Rohpetroleum. An Schwefelsäure giebt der *Lignit* stickstoffhaltige Basen ab. *Fa.*

G. Denigès. Eine allgemeine Reaction der Aethylenkohlenwasserstoffe. Die entsprechenden Quecksilberverbindungen[2]). — Mit einer sauren Lösung von Quecksilbersulfat (50 g Quecksilberoxyd, 200 ccm Schwefelsäure, 1000 ccm Wasser) geben die obigen Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme des *Aethylens* selbst, gelbe Niederschläge, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel $(SO_4Hg.HgO)_3R''$ entspricht, wobei R'' einen Aethylenkohlenwasserstoff vorstellt. Die Verbindungen lösen sich leicht in Salzsäure, unter Gasentwickelung, wenn der Kohlenwasserstoff bei der betreffenden Temperatur flüchtig ist. Untersucht wurden die Derivate des *Trimethyläthylens*, des *unsymmetrischen Dimethyläthylens* und des *Propylens*. *Fa.*

E. Harbeck und G. Lunge. Quantitative Scheidung von Aethylen und Benzoldampf[3]). — Eine zuerst ausgearbeitete Methode beruht auf der Thatsache, dafs beim Ueberleiten des Gasgemisches, welches Wasserstoff im Ueberschufs enthalten mufs, über *Platinmohr* das *Benzol* unangegriffen bleibt, dagegen das *Aethylen* vollständig in *Aethan* übergeführt wird. Die Methode ist aber nicht anwendbar, wenn, wie z. B. im Leuchtgase, auch Kohlenoxyd vorhanden ist. In diesem Falle wird das Gasgemisch durch überschüssige Salpeterschwefelsäure geleitet, welche Benzoldampf und Aethylen quantitativ absorbirt. Ersteres wird dabei quantitativ in *Dinitrobenzol* übergeführt, welches sich beim Neutralisiren der Säure zum gröfsten Theil abscheidet. Der Rest wird durch Aether ausgeschüttelt. Die Reactionsproducte des Aethylens wirken hierbei nicht störend. *Fa.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 985—986. — [2]) Compt. rend. 126, 1145—1148; Bull. soc. chim. [3] 19, 494—497. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 26—49.

Al. Wolkoff und B. N. Menschutkin. Zur Umwandlung des Trimethylens in Propylen [1]). — Die Beobachtung von Tanatar [2]), dafs *Trimethylen* beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in *Propylen* übergehe, ist irrthümlich, das von ihm gefundene Propylen war schon in dem angewandten Trimethylen vorhanden. Stellt man letzteres nach der Vorschrift von Gustavson aus *Trimethylenbromid*, Zinkstaub und Alkohol dar, so erhält man ein Gas mit 13 bis 39,5 Proc. Propylen. Das Trimethylenbromid reagirt nämlich mit Zinkoxyd, von welchem der Zinkstaub bis zu 8 Proc. enthält, und Alkohol in der Weise, dafs sich *1-Brompropyläthyläther*, $CH_2Br.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$, bildet, eine eigenthümlich riechende, bei 147 bis 148° siedende Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol in *Allyläthyläther*, $CH_2:CH.CH_2.O.C_2H_5$, übergeht. Letzterer liefert mit Bromwasserstoffsäure Allylbromid und dieses endlich mit Zinkstaub *Propylen*. Durch Waschen mit Permanganatlösung läfst sich das Propylen nur unvollständig entfernen, man mufs vielmehr, um *reines Trimethylen* zu erhalten, folgendermafsen verfahren. 10 g Trimethylenbromid, 12,5 g Zinkstaub und 20 ccm 96 proc. Alkohol werden auf 70 bis 80° erwärmt und das ausströmende Gas zuerst durch Brom, dann durch Natronlauge und schliefslich durch eine halbprocentige Permanganatlösung geleitet, welch letztere nicht entfärbt werden soll. So dargestelltes reines Gas giebt beim Durchleiten durch ein dunkelrothglühendes Rohr nur etwas Oxymethylen, bleibt aber sonst unverändert. Bei Orangegelbgluth zerfällt es vollständig in Aethylen und dessen Zersetzungsproducte.
Fa.

G. Gustavson und O. Popper. Ueber Dimethyl-1,1-trimethylen [3]). — *Pentaglycol* wurde durch Erwärmen mit Phosphortribromid in das *Bromid*, $(CH_3)_2C(CH_2Br)_2$, verwandelt und letzteres mit Zinkstaub und 75 proc. Alkohol reducirt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff C_5H_{10} siedet bei + 21° und besitzt einen schwachen Naphtageruch. $d_4^{20} = 0,6604$. Trotzdem er keine Doppelbindungen enthält, verbindet er sich energisch mit Brom, dagegen wird einprocentige Permanganat*lösung* nicht entfärbt. Seine Constitution, $(CH_3)_2\overline{C{-}CH_2{-}C}H_2$, wurde dadurch erwiesen, dafs er mit rauchender Jodwasserstoffsäure *Dimethyläthylcarbinjodid*, $CH_3.CH_2.CJ(CH_3)_2$, vom Siedep. 125 bis 126° liefert. Bei der Bromirung giebt er

[1]) Ber. 31, 3067—3073. — [2]) Ber. 29, 1297; JB. f. 1896, S. 624. — [3]) J. pr. Chem. [2] 58, 458—461.

ein *Bromid*, $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und Alkohol in *Trimethyläthylen* vom Siedep. 36° übergeht. Vom *Isopropyläthylen* unterscheidet er sich durch seine Löslichkeit in Schwefelsäure. *Fa.*

Mich. Saytzeff jun. Ueber das Methyldiäthyläthylen [1]). — Das *Methyldiäthyläthylen* entsteht bei der Oxydation von Triäthylcarbinol. Zur bequemen Darstellung eignet sich die Methode von Cahours und Demarcet, bezw. Kahlbaum, wonach *Triäthylcarbinol* mit Oxalsäure zunächst einige Stunden am Rückflufskühler erwärmt, dann destillirt wird. Das so erhaltene *Methyldiäthyläthylen*, $(C_2H_5)_2C{=}CH(CH_3)$, ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, in Wasser unlöslich, von der Dichte $d\frac{15}{0} = 0,72544$, $d\frac{20}{0} = 0,72225$, $d\frac{20}{20} = 0,72285$. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte das entsprechende Glycol unter keinen Umständen erhalten werden, es entstanden immer nur Essigsäure und Propionsäure und daneben *Triäthylcarbinol.* Der Kohlenwasserstoff scheint demnach bei der Oxydation zunächst Wasser aufzunehmen und erst das so gebildete Triäthylcarbinol zerfällt alsdann unter Sauerstoffaufnahme in Essig- und Propionsäure. *Fa.*

Berthelot und Vieille. Neue Untersuchungen über die explosiven Eigenschaften des Acetylens [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet [3]). *Fa.*

William A. Bone und John Wilson. Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Lichtes auf Acetylen [4]). — Setzt man *Acetylengas* in geschlossenen Röhren dem Licht aus, so entsteht nach einigen Tagen ein schwacher Niederschlag, welcher sich fortwährend vermehrt, bis die ganze Innenseite mit einem dunkelbraunen Ueberzug bedeckt ist. Bei Abschlufs des Lichtes entsteht nichts derartiges, ebensowenig, wenn dem Acetylen Luft beigemischt wird. In dem restirenden Gase konnten gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht nachgewiesen werden. Der braune Niederschlag wurde mit Hülfe von Salpetersäure, welche ihn nicht angreift, abgelöst und hinterblieb beim Filtriren in Form von unregelmäfsigen gelben Platten, welche in heifsem Benzol unlöslich waren und ohne Veränderung auf 270° erhitzt werden konnten. Wahrscheinlich bestehen sie aus einem sehr dichten Kohlenwasserstoff. *Fa.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 57, 38—43; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 141—145. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 13, 5—29. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1099 f. — [4]) Chem. News 78, 9.

C. Matignon. Darstellung des Natriumcarbids und des Mononatriumacetylens [1]). — Im Anschluſs an eine Arbeit von Berthelot über die Einwirkung von *Acetylengas* auf die Alkalimetalle wurde durch eingehende Versuche ermittelt, daſs diese Reaction beim *Natrium* in folgender Weise verläuft. Zwischen der Schmelztemperatur des Natriums und 190° bildet sich *Mononatriumacetylen* nach der Gleichung: $C_2H_2 + Na = C_2NaH + H$. Ueber 210° entsteht *Natriumcarbid*, $C_2H_2 + Na_2 = C_2Na_2 + H_2$. Zwischen 210 und 220° zersetzt sich das Mononatriumacetylen in Acetylen und Natriumcarbid, $2C_2HNa = C_2H_2 + C_2Na_2$, andererseits wird es auch durch Einwirkung von Natrium in Natriumcarbid übergeführt: $C_2HNa + Na = C_2Na_2 + H$. Alle diese Reactionen finden aber unter Bildung von sehr reinen, weiſsen Producten nur unter bestimmten Bedingungen statt. Leitet man z. B. Acetylengas über das in einem Schiffchen befindliche Natrium, so erhält man stets nur eine kohlige Masse. Es ist nöthig, die gebildeten Substanzen aus dem Reactionskreise zu entfernen, weil sie durch die steigende Wärme wieder zersetzt werden. Wie die Apparatur sowohl zur Darstellung des Mononatriumacetylens als des Natriumcarbids anzuordnen und der Versuch zu leiten ist, wird ausführlich beschrieben. *Fa.*

Henri Moissan. Einwirkung des Acetylens auf die Ammoniummetalle [2]). — Es wurde ein Apparat construirt, welcher gestattet, die frisch dargestellten Ammoniummetalle (erhalten durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Metalle in der Kälte) mit Acetylengas zu behandeln. Das Reactionsproduct des *Natriumammoniums* war bei — 40° eine farblose Flüssigkeit, welche bei — 60° durchsichtige Krystalle abschied. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung C_2HNa und sind identisch mit der Verbindung, welche Berthelot und Matignon [3]) durch Einwirkung von Natrium auf Acetylen in der Wärme, Moissan [4]) auf dieselbe Weise in der Kälte erhielten. Als Nebenproducte entstehen Ammoniak und *Aethylen*. Beim Erwärmen geben die Krystalle Acetylengas und als Rückstand *Natriumcarbid*, C_2Na_2. Es kommt ihnen somit die verdoppelte Formel $C_2Na_2 . C_2H_2$ zu, sie sind als *Natriumcarbidacetylen* aufzufassen, und die Reaction geht nach

[1]) Ann. chim. phys. [7] 14, 90—97; Bull. soc. chim. [3] 19, 112—117. In der letzteren Zeitschrift ist die Arbeit in zwei Theile zerlegt, von denen der zweite den Titel führt: *Einwirkung von Natrium auf Acetylen.* — [2]) Compt. rend. 127, 911—917. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Compt. rend. 126, 302.

folgender Gleichung vor sich: $3 C_2H_2 + 2 NH_3Na = C_2Na_2 . C_2H_2 + 2 NH_3 + C_2H_4$. Das Natriumcarbidacetylen zeigt unter dem Mikroskop blätterige Krystalle von rhomboëdrischem Aussehen. Es ist sehr zerfliefslich und wird durch Wasser sofort zersetzt. In Aether ist es unlöslich und wird durch denselben auch bei seiner Siedetemperatur nicht angegriffen. Durch absoluten Alkohol wird es rasch zersetzt unter Bildung von Acetylen und Natriumäthylat. Durch Benzol wird es nicht angegriffen, mit Chlor und Brom verbrennt es bei gewöhnlicher Temperatur, durch Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt. — Das analog dargestellte *Kaliumcarbidacetylen*, $C_2K_2 . C_2H_2$, bildet seideglänzende, rhomboëdrische Plättchen, ähnlich der Borsäure. In einer Kohlensäureatmosphäre wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, bei leichtem Erwärmen findet dagegen eine lebhafte Verbrennung statt. Mit gasförmiger, schwefliger Säure reagirt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Flammenerscheinung. — Das *Lithiumcarbidacetylen*, $C_2Li_2 . C_2H_2$, absorbirt Ammoniak und giebt in gut ausgebildeten, rhomboëdrischen, dem Islandspath ähnlichen Krystallen eine *Verbindung*, $C_2Li_2 . C_2H_2 . 2 NH_3$. In Chlorgas verbrennt sie unter reichlicher Bildung von Salmiaknebeln und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Auch durch Kohlensäure und schweflige Säure wird sie unter Feuererscheinung zersetzt, ebenso in einem Wasserstoffstrome. Im letzteren Falle hinterbleibt *Lithiumcarbid*, C_2Li_2, in Form eines weifsen Pulvers, welches durch Wasser unter Entflammung zersetzt wird. — Auch das aus *Calciumammonium* und Acetylen erhaltene *Calciumcarbidacetylen* verbindet sich mit Ammoniak zu einer Verbindung, $C_2Ca . C_2H_2 . 4 NH_3$, deren prismatische, durchsichtige Krystalle dem Salmiak gleichen und sich ähnlich verhalten wie das entsprechende Lithiumderivat. *Fa.*

Hugo Erdmann und Paul Köthner. Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate[1]). — *Kupfer* wird bei gewöhnlicher Temperatur von *Acetylen* nicht angegriffen. Erhitzt man aber Kupferpulver auf 400 bis 500° und leitet einen Strom von Acetylengas darüber, so wirkt es katalytisch, das Acetylengas zersetzt sich, wobei sich der Kohlenstoff in kleinen, lebhaft glänzenden Graphitkryställchen abscheidet. Die normale Zersetzungstemperatur reinen Acetylens liegt bei 780°. Behandelt man Kupferoxydul bei 230° mit Acetylengas, so entsteht ein merkwürdiger, von allen bis jetzt bekannten *Kupferacetylenverbindungen*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 48—58.

verschiedener Körper. Er bildet ein hellbraunes, aufserordentlich leichtes und voluminöses Pulver, das sich unter gar keinen Umständen zur Explosion bringen läfst. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure geht das Kupfer vollständig in Lösung, in welcher sich dann Kupferchlorür nachweisen läfst. Die Analysen gaben gut übereinstimmende Resultate und weisen auf die Formel $C_{44}H_{64}Cu_3$ hin. Ein Versuch, *Rubidiumcarbid* darzustellen, schlug fehl, das Product entwickelte zwar mit Wasser Acetylen, war aber sehr stark mit Kohle verunreinigt. Auch Zinkstaub giebt mit Acetylen keine Verbindung. Eisen wirkt lediglich katalytisch, wobei aber nicht, wie beim Kupfer, Graphit entsteht, sondern ölige Kohlenwasserstoffe. Auch Quecksilber wird, sogar bei seiner Destillationstemperatur, von Acetylen angegriffen. Lösungen von Thalliumsulfat, von basischen Bleisalzen, von Cadmiumnitrat, von Platin-, Rhodium- und Iridiumchlorid, von Kupfersulfat werden durch Acetylengas nicht gefällt. Eine Lösung von *Goldchlorid* giebt einen schwarzen Niederschlag, welcher beim Erhitzen unter Entwickelung eines stechenden Aldehydgeruches in metallisches Gold übergeht. *Palladiumchlorid* giebt schon in der Kälte einen hellbraunen, flockigen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Sättigt man eine Lösung von 10 g *salpetersaurem Quecksilberoxyd* in 100 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salpetersäure mit Acetylengas, so fällt ein weifser, fein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung eines *Mercurocarbidnitrats*, $HgC \equiv CHg + HgNO_3 + H_2O$, aus. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entwickelt er Aldehyd, wahrscheinlich nach der Gleichung $C_2H_2 + H_2O = CH_2 : CH(OH) = CH_3 . CHO$. Leitet man Acetylengas durch eine heifse Mischung von 1 Vol. Wasser mit 2 Vol. Schwefelsäure, so entsteht Crotonaldehyd, bei 3 Vol. Schwefelsäure und 7 Vol. Wasser Acetaldehyd. Setzt man der Lösung Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxyd und Phosphorsäure zu, so läfst sich die Darstellung des Aldehyds continuirlich gestalten. — Destillirt man das hellbraune *Acetylenkupfer* (s. o.) mit Zinkstaub bei niedriger Temperatur, so erhält man ein gelbes Destillat, dessen Geruch an denjenigen der kaukasischen Naphta erinnert und das in der Hauptsache aus *Naphtenkohlenwasserstoffen* besteht. Dies ist von Interesse im Hinblick auf die Theorie der *Entstehung des Erdöls aus Carbiden* [1]). Nimmt man die obige Destillation bei hoher Temperatur vor, so entstehen hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe, von denen Naphtalin, und Phenole, von denen Kresol isolirt wurde. *Fa.*

---

[1]) Vgl. Charitschkoff, JB. f. 1897, S. 1070 f.

R. Chavastelon. Ueber eine krystallisirte Verbindung des Acetylens mit Kupferchlorür[1]). — Leitet man *Acetylengas* bei einer 12° nicht übersteigenden Temperatur in eine salzsaure Lösung von *Kupferchlorür* oder in eine wässerige oder alkoholische Lösung von Kupferchlorür bei Gegenwart von Kupfer, so bilden sich Krystalle von *Acetylen-Kupferchlorür*, $C_2H_2 . Cu_2Cl_2$, im ersten Falle in Form von sechsseitigen, rhombischen Prismen, bis zu 6 mm lang, im zweiten in Form von Nadeln. Die Verbindung ist aufserordentlich unbeständig und zersetzt sich auch in einer Kohlensäure- oder Stickstoffatmosphäre. Die Krystalle müssen sehr rasch mit absolutem Alkohol und Aether, beide mit Acetylen gesättigt und nicht über 0° warm, gewaschen und alsdann in einem Strome von Acetylengas getrocknet werden. Dann bleiben sie farblos und durchsichtig. Beim Erwärmen geben sie ohne Explosion das Acetylen ab, auch durch Wasser werden sie zersetzt. Die Verbindung ist verschieden von einer von Hofmann und Kuspert[2]) dargestellten. *Fa.*

R. Chavastelon. Ueber eine neue Verbindung des Acetylens mit Kupferoxychlorür von der Formel $C_2H_2 . Cu_2Cl_2 . Cu_2O$[3]). — Bringt man einen Krystall von *Acetylen-Kupferchlorür*[4]) in Wasser, so überzieht er sich langsam mit einer violetten Kruste von *Acetylen-Kupferoxychlorür*, welches nach folgender Gleichung entstanden ist: $2 C_2H_2 . Cu_2Cl_2 + H_2O = C_2H_2 . Cu_2Cl_2 . Cu_2O + C_2H_2 + 2 HCl$. Rascher läfst sich die neue Verbindung erhalten, wenn man eine salzsaure, mit Acetylen gesättigte Kupferchlorürlösung in überschüssiges Wasser giefst. Sie ist ebenfalls leicht zersetzlich. *Fa.*

May. Explosion von Acetylenkupfer[5]). — *Acetylenkupfer* kann an der Luft auf 60°, auf dem Wasserbade sogar auf höhere Temperaturen erhitzt werden, ohne zu explodiren. Dagegen tritt immer Explosion ein, wenn man das vorher einige Stunden an der Luft oder in Sauerstoff erwärmte Acetylenkupfer in eine *Acetylen*atmosphäre bringt. Die Explosion bleibt übrigens auf die Kupferverbindung local beschränkt. Kurz vor derselben läfst sich eine Entwickelung von Wasserdämpfen beobachten, so dafs vermuthlich das Acetylenkupfer durch das Erwärmen an der Luft zu *Diacetylenkupfer* oxydirt wird, welches dann mit Acetylen unter Wasserabspaltung reagirt. *Fa.*

---

[1]) Compt. rend. **126**, 1810—1812. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 204; JB. f. 1897, S. 1100. — [3]) Compt. rend. **127**, 68—69. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) J. f. Gasbel. **41**, 683; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 1082.

J. de Brevans. Ueber die Verunreinigungen des Acetylens, seine explosiven Eigenschaften, seine Einwirkung auf Metalle, seine Giftigkeit und über verschiedene Acetylengeneratoren [1]). — Die Verunreinigungen des *Acetylengases* bestehen hauptsächlich aus Phosphorwasserstoff, Siliciumwasserstoff, dessen Vorkommen zwar von Bullier bestritten wird, Schwefelwasserstoff [2]), Ammoniak, Schwefelammonium, schwefliger Säure, Cyan und Rhodanverbindungen. In Folge seines Ammoniakgehaltes giebt ungereinigtes Acetylen in einer concentrirten Kupfersulfatlösung einen pulverförmigen, braunen, explosiblen Niederschlag. Wäscht man das Gas vorher mit Säuren, so entsteht der Niederschlag nicht. Ungereinigtes Acetylen greift Kupfer und Messing an, auch hierbei scheint das Ammoniak betheiligt zu sein. Zinn, Blei, Antimon und dessen Legirungen, Nickelbronze und Eisen werden nicht angegriffen. *Fa.*

E. Hubon. Ueber Anwendungen des Acetylens [3]). — Zur Zersetzung des *Calciumcarbids* zwecks Bestimmung der Gasausbeute verwendet man anstatt Wasser besser eine Kochsalzlösung, welche weniger Acetylen auflöst. Die Verunreinigungen des Calciumcarbids bestehen aus unverändertem Kalk und Kokes, Carborundum, Siliciden, Nitriden, Phosphiden, Arseniden und Sulfiden. Das entwickelte Gas enthält 96 bis 99,5 Proc. *Acetylen.* Manche Carbidsorten geben ein Gas, das bis zu 3 g Ammoniak oder 2 g Schwefelwasserstoff [4]) im Cubikmeter enthält. Ein Ammoniakgehalt erhöht die Angreifbarkeit der Metalle [5]). Bei der Entwickelung ist es vortheilhaft, das Carbid auf einen grofsen Ueberschufs von Wasser wirken zu lassen, nicht umgekehrt. Das Acetylen empfiehlt sich hauptsächlich als Ersatz für Oelgas, indem es bei gleichem Volumen $4^1/_2$ mal so viel Licht giebt. *Fa.*

Walter Hempel und Leopold Kahl. Ueber die Analyse des Acetylengases [6]). — Das *Acetylen* kann keinen Schwefelwasserstoff enthalten, weil der bei Zersetzung des Calciumcarbids mit Wasser verbleibende Rückstand stark alkalisch reagirt. Ein amerikanisches Calciumcarbid enthielt 6 bis 8 Proc. Carborundum und Eisensilicid neben 0,2 bis 0,24 Proc. Kieselsäure. Zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffes wird eine saure, mit Acetylen gesättigte Kupfersulfatlösung empfohlen. *Fa.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 155—156; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1101. — [2]) Vgl. dagegen Hempel u. Kahl, weiter unten. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 157—158. — [4]) Vgl. dagegen Hempel u. Kahl, folgendes Referat. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 53—55.

Heinr. Bamberger. Ueber das Vorkommen von Ammoniak im technischen Acetylen[1]). — Das *Ammoniak* kann verschiedene Quellen haben. Der Kalk enthält Magnesia und Thon, welche im elektrischen Ofen Magnesium- bezw. Aluminiumnitrid liefern. Diese werden durch Wasser unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Ferner absorbirt das Calciumcarbid bei höherer Temperatur Stickstoff unter Bildung von Cyancalcium, welches durch warmes Wasser unter Bildung von Ammoniak verseift wird. Wenn die Erwärmung nur eine geringe ist, wie bei den Entwicklern nach dem Systeme: Carbid ins Wasser[2]), so wird das Cyancalcium nur in ganz geringem Maſse zersetzt, und das gebildete Ammoniak bleibt im Wasser gelöst. *Fa.*

Josef Vértefs. Uebelstände des Acetylens[3]). — Der Artikel enthält zumeist Bekanntes. Um das *Calciumcarbid* beim Abwiegen behufs Analyse vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird concentrirte Schwefelsäure empfohlen, welche das Carbid nicht angreift. Zur *technischen Reinigung des Acetylengases* soll Eisenoxydhydrat am geeignetsten sein. Ferner sollte das Gas durch Kühlanlagen von mitgerissenem Wasserdampf befreit werden. Das Rauchen der Flammen wird am besten durch einen constanten starken Druck vermieden. In den Rohrleitungen setzt sich oft eine Art Ruſs ab, von unverbundenem Kohlenstoff des Carbids stammend. Auch flüssige Kohlenwasserstoffe finden sich zuweilen in der Leitung. Nach längerem Brennen zersetzt sich oft das Acetylen theilweise im Brenner, die Kohle lagert sich ab, der Wasserstoff verbrennt zu Wasser und die Wasserdämpfe, zusammen mit unverbranntem Gas, Schwefelwasserstoff u. s. w. bilden eine Art Nebel, welcher Kopfweh verursacht. *Fa.*

P. Biginelli. Ueber die Acetylenreinigungsmethode von A. Bergé und A. Reychler[4]). — Nach vorstehender Methode[5]) soll das *Acetylengas* zur Befreiung von Phosphorwasserstoff durch eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet werden, der entstehende Niederschlag soll frei von Acetylen sein. Letzteres ist nicht der Fall. Der Phosphorwasserstoff wirkt zunächst reducirend auf das Quecksilberchlorid und verbindet sich dann mit Quecksilberchlorür zu einem gelben Niederschlage. Das Acetylen selbst wirkt nicht reducirend, kann sich aber sowohl mit Quecksilberchlorid, als mit

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 720—721. — [2]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Chemikerzeit. 22, 174—175. — [4]) Ann. farm. chim. 1898, S. 16—20. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 17, 218; JB. f. 1897, S. 1093.

Quecksilberchlorür verbinden. Die *Mercuriverbindung*, HgCl–CH =CHCl, läſst sich durch Einleiten von reinem Acetylengas in eine wässerige Sublimatlösung leicht erhalten. Sie bildet weiſse Kryställchen, wenig löslich in Wasser und Alkohol, bei 129 bis 130° unter Gasentwickelung schmelzend. In fixen und kohlensauren Alkalien ist sie löslich und wird aus derartigen Lösungen durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Erwärmt man dagegen die alkalische Lösung, so fällt ein pulveriger, sehr explosibler Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_2H_2)_2HgO$ heraus. Behandelt man die Mercuriverbindung mit heiſsem Wasser, so löst sie sich zunächst auf, bei etwa 80° tritt eine Trübung ein, und beim Kochen bildet sich unter Entweichen von Alkohol und Kohlenwasserstoffen ein pulveriger Niederschlag, der bei sehr langem Kochen mit Wasser wieder in Lösung geht. Ganz ähnlich verhält sich die *Mercuroverbindung* des Acetylens, $HgCl–CH=CH_2$, welche beim Einleiten von ungereinigtem Acetylengas in Quecksilberchloridlösung immer entsteht, aber schwer zu reinigen ist. *Fa.*

Albert R. Frank. Ueber Reinigung des Acetylens mittelst saurer Metallsalzlösungen [1]). — Die obigen Lösungen, speciell eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür, welche mit Hülfe von Kieselguhr auch in feste Form gebracht werden kann, werden zur Reinigung des Acetylens empfohlen, weil sie in einer Operation sämmtliche schädlichen Verunreinigungen entfernen, das Acetylen selbst nicht angreifen, leicht zu regeneriren und billig sind. *Fa.*

R. P. Pictet in Berlin. Verfahren zur Reinigung von Acetylen mittelst Mineralsäuren und Chloriden der Alkalien bezw. Erdalkalien. D. R.-P. Nr. 97110 [2]). — Das *Acetylen* wird zuerst durch auf —10° abgekühlte Lösungen der Alkali- oder Erdalkalichloride und dann durch ebenfalls auf —10° abgekühlte, verdünnte, nichtflüchtige Mineralsäuren geleitet. *Sd.*

Dioscoride Vitali. Ueber den toxikologischen Nachweis von Acetylen [3]). — Bei *Acetylenvergiftungen* gelingt der Nachweis des *Acetylens* im *Blut* durch Ausschütteln des letzteren mit Aceton. *Fa.*

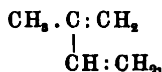
Heinr. Bamberger. Zur Analyse des Calciumcarbids [4]). — Mit Hülfe eines kleinen Apparates, ähnlich dem für Kohlensäurebestimmungen, läſst sich die Gasausbeute des *Calciumcarbids* auch

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1050—1053. — [2]) Patentbl. 19, 382. — [3]) Boll. Chim. Farm. 37, 440; Ref. Chem. Centr. 69, II, 586. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 196—198, 243.

gewichtsanalytisch ermitteln. Als Zersetzungsflüssigkeit dient eine 15- bis 20proc. Kochsalzlösung. 1 kg *Reincarbid* giebt 40,625 Proc. bezw. 348,9 Liter Acetylengas. Der Befund soll in Procenten Reincarbid angegeben werden, und ist zu diesem Zwecke eine Umrechnungstabelle beigegeben. Mit der Methode läſst sich in einfacher Weise die Bestimmung des Phosphor- und Schwefelwasserstoffs combiniren. Zur volumetrischen Bestimmung der Gasausbeute wurde die von Fuchs und Schiff[1]) angegebene Methode in einigen Punkten abgeändert. *Fa.*

G. Claude in Saint-Mandé und A. Hesz in Paris. Anwendung von mit Acetylen beladenen Flüssigkeiten zur Nutzbarmachung von Acetylen. D. R.-P. Nr. 97953[2]). — Das *Acetylen* wird unter Druck von einer geeigneten Flüssigkeit (Aceton) absorbirt und aus der gesättigten Flüssigkeit das Gas aus entsprechenden Gefäſsen mit Druckreglern dem Verbrauche zugeführt. *Sd.*

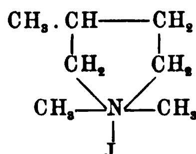
W. Euler. Ueber eine Synthese und die Constitution des Isoprens[3]). — Ciamician und Magnaghi[4]) waren, ausgehend vom Pyrrolidin, zu einem Kohlenwasserstoff der Formel $CH_2:CH.CH:CH_2$, dem Divinyl, gelangt. In analoger Weise konnte der Verfasser aus *β-Methylpyrrolidin* den ungesättigten Kohlenwasserstoff,



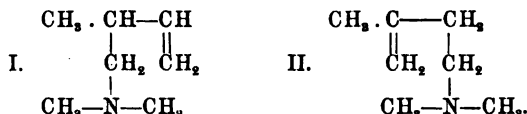
das *β-Methyldivinyl*, bereiten, welcher sich als identisch mit dem *Isopren* erwies. Dem experimentellen Theile geht ein Abriſs der Geschichte des Isoprens vorauf. Das Ausgangsmaterial, β-Methylpyrrolidin, wurde nach dem Vorgange von Oldach[5]) aus β-Methyltetramethylendiamin dargestellt und nach der Vorschrift von Ladenburg[6]) in β-Methyl-ν-dimethylpyrrolidin übergeführt, indem eine Mischung von 20 g des β-Methylpyrrolidins in der doppelten Menge Methylalkohol mit 30 g Kaliumhydroxyd in der vierfachen Menge Methylalkohol langsam mit 105 g Jodmethyl versetzt und die Reaction auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach Entfernung der sich ausscheidenden Jodide wurden aus der methylalkoholischen Lösung zunächst die durch Kalilauge freigemachten primären, secundären und tertiären Basen durch

[1]) Chemikerzeit. 21, 875; JB. f. 1897, S. 1095. — [2]) Patentbl. 19, 555. — [3]) J. pr. Chem. [2] 57, 132—159; vgl. JB. f. 1897, S. 1089. — [4]) Ber. 18, 2080; JB. f. 1885, S. 799. — [5]) Ber. 20, 1654; JB. f. 1887, S. 793. — [6]) Ann. Chem. 247, 56; JB. f. 1888, S. 1024.

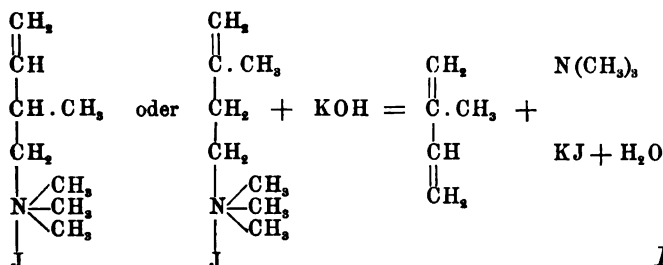
Wasserdampf abgetrieben, worauf der zurückbleibende gesuchte Körper durch Fällen seiner äthylalkoholischen Lösung mit Aether gereinigt wurde. Das so erhaltene, in sternförmig gruppirten Nädelchen krystallisirende, an der Luft zerfliefsliche *Dimethylpyrrolidylammoniumjodid*,



wurde mit der vier- bis fünffachen Menge Kaliumhydroxyd gemengt, mit etwas Wasser benetzt und in einer Kupferretorte der Destillation unterworfen. Ein Theil des übergehenden Productes wurde über das Chlorhydrat gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 112 bis 115°. Dem Körper kommt entweder die Formel I oder II zu, was für den weiteren synthetischen Constitutionsbeweis des Isoprens gleichgültig ist:

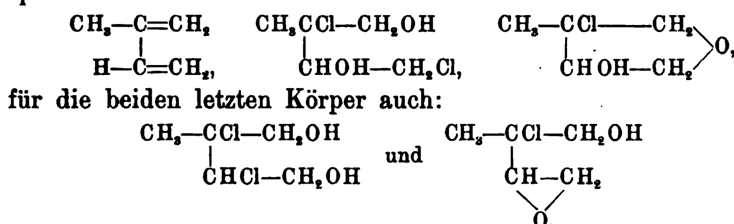


Diese Base wurde in einer der soeben beschriebenen ähnlichen Weise mittelst Jodmethyl in das *β-Methyl-v-trimethylpyrrolidylammoniumjodid* übergeführt, das in heifsem, absoluten Alkohol sehr leicht löslich ist und mit Aether wieder daraus gefällt werden kann. Der Körper lieferte bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd aus der Kupferretorte zwei Producte, die in zwei hinter einander geschalteten Vorlagen aufgefangen wurden. Das in der letzten aufgefangene, am leichtesten flüchtige Product wurde durch das Goldchloriddoppelsalz und das Platinchloriddoppelsalz als *Trimethylamin* erkannt. In der ersten Vorlage hinterblieb ein Oel, das, durch Schütteln mit Weinsäurelösung von Spuren basischer Antheile befreit, bei 33 bis 39° siedete. Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde durch Behandeln mit unterchloriger Säure in das *Dichlorhydrin*, $C_5H_{10}O_2Cl_2$, vom Schmelzp. 80 bis 81° (aus Petroläther) übergeführt, das sich als identisch mit dem von Mokiewsky aus Isopren erhaltenen Producte erwies. Demnach ist der hier erhaltene Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_8 als *Isopren* anzusehen. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs geht nach folgenden Formeln vor sich:



Btz.

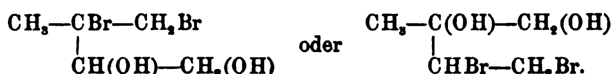
Wladimir Mokiewsky. Ueber das Isopren[1]). — Die Arbeit wurde zum Zwecke der Structurermittelung des Isoprens unternommen. Zur Gewinnung desselben wurden nach Tilden[2]) Terpentindämpfe durch eine erhitzte Glasröhre geleitet und in verschieden gekühlten Vorlagen condensirt. Das zwischen 30 und 40° siedende Product, welches zu 50 Proc. aus Isopren besteht, außerdem Trimethyläthylen enthält, wurde unter Kühlung mit überschüssiger unterchloriger Säure behandelt. Daraus wurden zwei Producte isolirt, das bei 141° siedende *Chlorhydrin des Trimethyläthylenglycols*, $C_5H_{11}ClO$, vom spec. Gew. $d_0 = 1{,}0562$, $d_{22} = 1{,}0355$ und das *Chlorhydrin des Isoprenerythrits*, $C_5H_{10}ClO_2$, welches, aus Alkohol, Aether oder Benzol umkrystallisirt, in Form glänzender Prismen vom Schmelzp. 82,5° erhalten wurde. Der Versuch, durch Erhitzung desselben mit Wasser im Einschlußrohr den Erythrit selbst darzustellen, mißlang; dabei bildete sich ein chlorhaltiges, krystallinisches Product vom Schmelzp. 72,5 bis 73° der Formel C_5H_9ClOH. Die wahrscheinlichsten Structurformeln des Isoprens, des Chlorhydrins und des letzten Oxyds sind entsprechend:



Auch aus dem Acetester ist die Isolirung des Erythrits nicht gelungen. — Die Bromirung der ätherischen Lösung des Isoprens bei Abkühlung ging sehr glatt. Es wurde das Amylenbromid vom Siedep. 60 bis 64° bei 12 mm erhalten, welches zur Controle

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 885—900. — [2]) Chem. Soc. J. 43, 413; JB. f. 1882, S. 405.

in Trimethyläthylen und Amylalkohol übergeführt wurde. Eine höher siedende Fraction, die bei 12 mm zwischen 90 und 94° überging, war der Analyse nach das *Isoprenbromid*, $C_5H_8Br_2$, es ist leicht zersetzlich und besitzt einen ätzenden Geruch. Aus demselben wurde durch Reduction mit Zink das reine *Isopren* vom Siedep. 33,5° gewonnen; spec. Gew. $d_0^0 = 0,6989$; $d_0^{19} = 0,6794$. Dasselbe condensirt sich leicht beim Aufbewahren. Bei weiterer Bromirung geht das Isoprenbromid unter Bromwasserstoffausscheidung in das Tetrabromid, $C_5H_8Br_4$, eine dicke, farblose Flüssigkeit, vom Siedep. 155 bis 160° bei 12 mm über. Die Oxydation des Dibromids mit 1 proc. Permanganatlösung ergab das *Dibromglycol*, $C_5H_{10}Br_2O_2$, welches, aus heifsem Aether umkrystallisirt, in Form langer, farb- und geruchloser Prismen vom Schmelzp. 126,5° erhalten wurde. Dies kann auch als Beweis dafür dienen, dafs das Isopren das *β-Methyldivinyl* ist. Dem Glycol kommt eine der beiden Formeln zu:



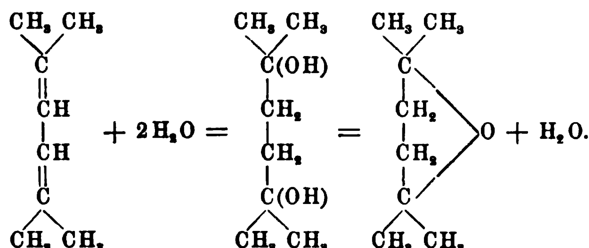
Durch Einwirkung von Zinkstaub auf das Glycol wurde statt des erwarteten ungesättigten Glycols ein nicht weiter untersuchter Kohlenwassersoff erhalten. — Durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf das Isopren erhielt Verfasser eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher nach Abdestillirung des darin enthaltenen Bromamylalkohols sechseckige Tafeln des *Bromhydrins des Isoprenerythrits* vom Schmelzp. 86° auskrystallisirten. Die Structur desselben ist wahrscheinlich der oben angeführten des Chlorhydrins ähnlich. Reinen Erythrit konnte Verfasser auch auf diesem Wege nicht erhalten. Die Arbeit wird fortgesetzt. *Tit.*

A. Pogorželsky. Ueber einige Derivate des Diisocrotyls und Diisobutenyls[1]). — Die Arbeit wurde unternommen, um den Reactionsmechanismus bei der Umwandlung der Pinacone in Pinacoline unter dem Einflusse schwacher Säuren aufzuklären. Dazu wurde die Umwandlung des Diisocrotyls in das entsprechende *γ-Ditertiärglycol* versucht. — *Gewinnung des Isocrotyls*: Das aus Isobutylalkohol gewonnene Isobutyljodid wurde nach Butleroff[2]) mit alkoholischer Lauge zu Isobutylen verarbeitet. Letzteres wurde bromirt und das erhaltene Isobutylenbromid mit alkoholischer Lauge zu *Isocrotylbromid* vom Siedep. 91 bis 92° verarbeitet.

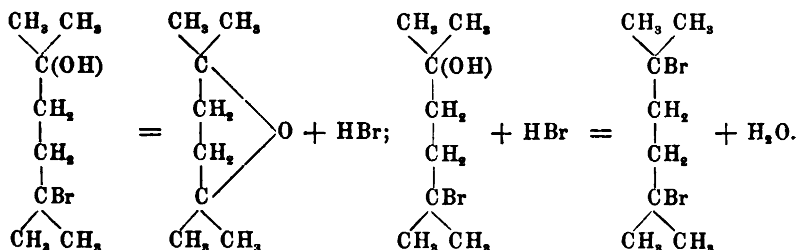
---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 977—992. — [2]) Zeitschr. Chem. 1870, S. 238.

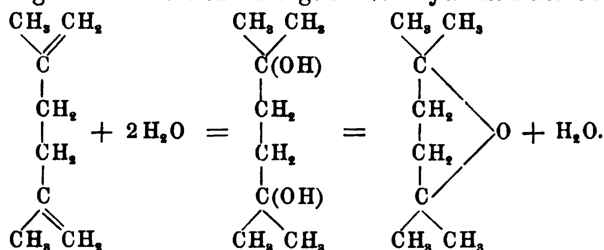
Sein specifisches Gewicht ist $d_0 = 1,3544$. Das *Diisocrotyl* wurde nach Pržibytek gewonnen. Die Siedetemperatur desselben im Kohlensäurestrome ist 132 bis 134°, die Erstarrungstemperatur 6°. — Das Diisocrotyl wurde mit trockenem Chlorwasserstoff, der mehrmals bis zur Sättigung eingeleitet wurde, in Einschlufsröhren erhitzt. Es resultirte das in langen Nadeln krystallisirende Chlorid, $C_8H_{16}Cl_2$, vom Schmelzp. 64°, welches in Ligroin, Benzol, Aether und Alkohol leicht löslich ist. Die Einwirkung geht nach der Formel $(CH_3)_2C:CH.CH:C(CH_3)_2 + 2HCl = (CH_3)_2CCl.CH_2.CH_2CCl(CH_3)_2$ vor sich. Die Vereinigung mit Bromwasserstoff verläuft glatter. Das Bromid, $C_8H_{16}Br$, aus Ligroin umkrystallisirt, erscheint in Form glänzender, langer Tafeln vom Schmelzp. 68,5 bis 69°; es ist unbeständiger als das Chlorid. — Mit 2 Volumen Schwefelsäure von der Concentration 3 Vol. H_2SO_4 auf 2 Vol. H_2O unter Kühlung und Umschütteln im Einschlufsrohre behandelt, liefert das Diisocrotyl, in Eiswasser gegossen, ein leichtes Oel vom Siedep. 113° bei 787 mm, welches nach der Analyse als Oxyd, $C_8H_{16}O$, erkannt wurde, das aus dem unbeständigen Glycol sich bildet:



Spec. Gew. $d_0^0 = 0,8272$, $d_0^{20} = 0,8113$. In dieses Oxyd, welches mit $^1/_2$ Vol. Ligroin verdünnt war, wurde trockener Bromwasserstoff unter Kühlung eingeleitet, wobei die ganze Masse krystallisirte. Das gebildete Bromhydrin, $C_8H_{16}(OH)Br$, ist sehr zersetzlich, unlöslich in Ligroin, Schmelzp. 77 bis 78°. Im Einschlufsrohre erhitzt, bildet es das Oxyd und das Bromid:



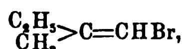
Das analog erhaltene Jodhydrin, $C_6H_{16}(OH)J$, vom Schmelzp. 70 bis 71° ist noch zersetzlicher. Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf das Oxyd ergab das krystallinische Chlorhydrin der Formel $(CH_3)_2CCl-CH_2-CH_2CCl(CH_3)_2$. Die Erhitzung des Oxyds im Einschlufsrohre mit dem fünffachen Volumen 1- bis $^1/_2$proc. Salzsäure führte nicht zu einer isomeren Umlagerung, sondern zur Zersetzung des Oxyds zu Diisocrotyl. Es entsteht nach Verfasser zuerst das Glycol, welches nach Verlust von 2 Mol. H_2O den Kohlenwasserstoff liefert. — Mit dem fünffachem Volumen Wassers auf 190° innerhalb acht Stunden erhitzt, veränderte sich das Oxyd nicht. — Um die Richtigkeit der oben dargelegten Auffassung zu bekräftigen, führte Verfasser ähnliche Umwandlungen an dem *Diisobutenyl* aus. Dasselbe wurde aus dem nach Scheschukoff dargestellten Isobutenylchlorid durch dreitägige Erhitzung desselben mit Natriumdraht und Aether im Einschlufsrohre auf 60° gewonnen. Die nach obiger Methode ausgeführte Einwirkung der Schwefelsäure ergab das Oxyd nach der Gleichung:



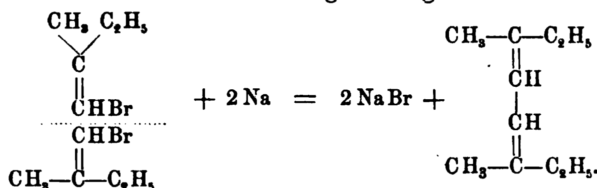
Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Diisobutenyl verläuft viel glatter und bildet ein mit dem aus Diisocrotyl erhaltenen identisches Dibromid vom Schmelzp. 68,5 bis 69°. Somit wäre die Structur aller beschriebenen Verbindungen als bewiesen anzusehen. *Tit.*

A. Wassiljeff. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ aus dem activen Amylalkohol und einige seiner Derivate. [Mittheilung von A. Faworsky[1]).] — Als Ausgangsproduct diente der nach der Methode Lebel's erhaltene active Amylalkohol. Derselbe wurde in das Jodid und dieses durch Einwirkung von Aetzkali in das Amylen $(C_2H_5)(CH_3)C=CH_2$ übergeführt. In ätherischer Lösung bromirt, lieferte dasselbe ein bei 172 bis 174° bei 771 mm siedendes, farbloses Bromid, $C_5H_{10}Br_2$, vom spec. Gew. $d_0 = 1,6921$, $d^{21}_0 = 1,6638$. Aus diesem erhielt Verfasser durch alkoholisches Kali das *Bromamylen*,

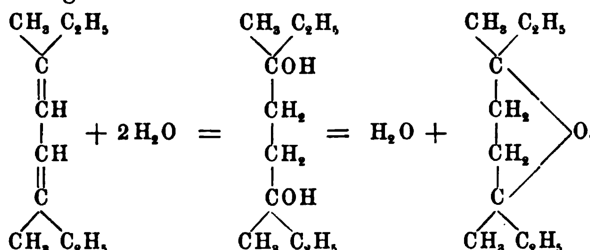
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 993—997.



eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 117 bis 118° bei 768 mm. Zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs wurde das Bromamylen im doppelten Volumen Aether mit der doppelten Menge Natrium im Einschlufsrohre behandelt. Es resultirten nur 7 Proc. des erwarteten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ vom Siedep. 167 bis 170°, während der Rest aus Condensationsproducten bestand. Die Reactionsgleichung ist:



Mit 3 Vol. Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 auf 1 Vol. H_2O) behandelt, liefert der Kohlenwasserstoff, analog dem Diisocrotyl [1]), das entsprechende ditertiäre γ-Oxyd, $C_{10}H_{20}O$, vom Siedep. 159 bis 161° von angenehmem Camphergeruch. Die Bildung desselben erklärt Verfasser folgendermafsen:



Mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt, liefert das Oxyd beim Durchleiten von Bromwasserstoff unter Erwärmung das der Formel $C_{10}H_{20}Br_2$ entsprechende Bromid, eine bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit. *Tit.*

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Fréd. Swarts. Beitrag zur Kenntnifs der Oxydation der halogenisirten Aethylene [2]). — Im Gegensatz zu der früheren [3]) Annahme, dafs bei der Oxydation von *symmetrischem Dibromdifluoräthylen* mit trockenem Sauerstoff neben Dibromfluoressigsäure

---

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 532—552. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1113 ff.

Difluorbromacetylbromid gebildet wird, fand der Verfasser, dafs nur dibromfluoressigsaures Aethyl gebildet wird. Bei einer bei 100° vorgenommenen Oxydation von *Tribromfluoräthylen* entsteht eine Flüssigkeit, welche bei 130 bis 160° siedet. Als Rückstand hinterbleibt beim Fractioniren etwas *Pentabromfluoräthan* vom Schmelzp. 176°. Das Destillat wurde durch Fractionirung in *Dibromfluoressigester* und *Tribromessigester* zerlegt. — Durch analoge Oxydation von *Dibromfluoräthylen*, CBr_2=CHFl, kann man *Fluorbromacetylbromid*, C_2Br_2FlHO, bereiten, welches bei 116° siedet und durch Ueberführung in den entsprechenden *Aethylester* und Bestimmung von dessen Dampfdichte charakterisirt wird. Als Nebenproduct bei der geschilderten Oxydation tritt etwas Dibromessigsäureester auf. — *Perchloräthylen* wurde mit Ozon oxydirt. Man erhält dabei *Trichloräthylchlorid*, das durch Ueberführung in *Trichloracetamid*, Schmelzp. 141°, identificirt und von Perchloräthylen getrennt werden konnte. *Tetrabromäthylen* liefert entsprechend *Tribromacetamid*. — *Symmetrisches Dichlordibromäthylen* geht bei der Oxydation in einen Körper über, aus dem ein bei 125° schmelzendes *Amid*, vermuthlich Chlordibromacetamid, entsteht. — *Symmetrisches Dibromäthylen*, CHBr=CHBr, ist gegen Sauerstoff sehr widerstandsfähig. Durch achttägige Oxydation mit Ozon entstand ein Reactionsproduct, aus dem folgende Körper isolirt wurden: *Unsymmetrisches Tetrabromäthan*, CBr_3–CH_2Br, Siedep. 235°, ferner eine Säure vom Siedep. 225°, vermuthlich *Dibromessigsäure*, zumal daneben *Dibromaldehyd* vom Siedep. 145° auftrat; *Bromacetylbromid* wurde nur in ganz geringen Mengen gefunden. Bei der Discussion der geschilderten Reactionen hält der Verfasser in Uebereinstimmung mit Henry [1]) die intermediäre Bildung von unbeständigem Aethylenoxyd für sehr wahrscheinlich. *Btz.*

Schumburg. Ueber die Art der Bildung von Zersetzungsproducten des Chloroforms bei Gaslicht [2]). — Der Verfasser fand, dafs bei der Erhitzung von Chloroformdämpfen in Leuchtgasflammen Phosgen gebildet wird. Um die Bildung dieses schädlichen Gases zu verhindern, welche besonders reichlich eintritt, wenn sich die Gasflammen nicht sehr hoch über dem Ausgangspunkt der Chloroformdämpfe befinden, empfiehlt der Verfasser in Operationssälen offene Gasflammen zu vermeiden und entweder elektrisches Licht oder Gasbrenner von besonderer Construction zu verwenden. *Btz.*

---

[1]) Ber. 12, 1839; JB. f. 1873, S. 311. — [2]) Hyg. Rundsch. 8, 921—924; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1092.

A. Desgrez. Ueber die Zersetzung von Chloroform, Bromoform, Chloral durch wässerige Kalilauge[1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[2]). *Btz.*

Johannes Thiele und Frankland Dent. Ueber die Einwirkung von Chloroform auf wässeriges Alkali[3]). — Chloroform wird durch wässeriges Alkali leicht in Kohlenoxyd und Ameisensäure zerlegt[4]). So erhält man 50 bis 100 ccm reines *Kohlenoxyd*, wenn man ein mit 40 Proc. Kalilauge gefülltes Azotometer nach dem Zufügen von einigen Tropfen Chloroform schüttelt. Erwärmt man 2 g Chloroform mit einem Ueberschufs von verdünnter Natronlauge unter Rückflufs auf 25 bis 40° und erhält die Mischung durch einen Witt'schen Centrifugalrührer in Bewegung, so erhält man nach Beendigung der Reaction durch Bestimmung der gebildeten Ameisensäure mittelst Quecksilberchlorid einen Ueberblick über die Abhängigkeit der Ausbeute an *Ameisensäure* von der Temperatur. Es stellt sich heraus, dafs die Ausbeute um so besser wird, je höher die Temperatur ist; die Verfasser schliefsen demgemäfs, dafs die Bildung von Kohlenoxyd auf die intermediäre Entstehung von CCl_2 zurückzuführen ist und die Ameisensäure sich secundär durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkali gebildet hat. Rührt man Chloroform, Natronlauge und Phenol in der Kälte zusammen, so erhält man in nicht besserer Ausbeute als nach dem Tiemann-Reimer'schen Verfahren *Salicylaldehyd. Btz.*

A. Desgrez und M. Nicloux. Ueber die partielle Zersetzung des Chloroforms im Organismus[5]). — De Saint Martin hatte gegen die Ausführungen der Verfasser, dafs Kohlenoxyd, welches sich im Blut chloroformirter Thiere findet, durch Zersetzung des Chloroforms entstanden sei, eingewendet, dafs auch im normalen Blut stets etwas Kohlenoxyd enthalten sei. Die Verfasser zeigen, dafs der Kohlenoxydgehalt des Blutes durch Chloroformirung ganz erheblich zunimmt, und zwar in der Weise, dafs die Anästhesie mit reinem Chloroform einen beträchtlich höheren Kohlenoxydgehalt bedingt, wie die mit dem in der Praxis angewandten Alkohol-Chloroformgemisch. Thiere, welche mit Aether anästhesirt sind, zeigen im Blute keinen Zuwachs des Kohlenoxydgehaltes. *Btz.*

J. C. Huxley Brooks. Nachweis von Wasser in Chloroform und Aether[6]). — Verfasser empfiehlt zum Nachweis des Wassers im Chloroform oder Aether das *Kaliumbleijodid*, K_2PbJ_4, das aus

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 110—112. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1108. — [3]) Ann. Chem. 302, 273—274. — [4]) Vgl. Geuther, Ann. Chem. 123, 121; JB. f. 1862, S. 388. — [5]) Compt. rend. 126, 758—760. — [6]) Pharm. Centr.-H. 39, 509.

einer Auflösung von Bleijodid in concentrirter Kaliumjodidlösung nach kurzer Zeit ausfällt und nach dem Schütteln mit absolutem Alkohol in Form eines weifsen, seideglänzenden Krystallpulvers erhalten wird. Es ist ungemein hygroskopisch und färbt sich durch Wasseraufnahme gelb. In allen Fällen, in denen wasserfreies Kupfersulfat versagt, leistet es noch gute Dienste. *Kb.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Chlor auf Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und von Brom auf Bromoform bei Gegenwart von Aluminiumbromid [1]). — Verfasser untersucht die chlorirende bezw. bromirende Wirkung des Chlor- bezw. Bromaluminiums in der Methanreihe. Weder $CHCl_3 + Cl + AlCl_3$ noch $CHBr_3 + Br + AlBr_3$, noch $CHCl_3 + Br + AlBr_3$ geben die zu erwartenden Tetrahalogenverbindungen. Das Ausbleiben der Reaction wird dadurch erklärt, dafs die metallorganische Verbindung $CCl_3{-}AlCl_2$ nicht, wie z. B. $CHBr_2{-}CBr_2{-}AlBr_2$, Aluminiumhaloid abzuspalten vermag unter Bildung einer Aethylenbindung, die dann Halogen addiren könnte. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid [2]). — Erhitzt man 200 g Aethylenchlorid mit 25 g Aluminiumchlorid auf 80 bis 85°, so entwickelt sich neben Salzsäure *Acetylen*. Der Reactionsverlauf ist folgender:

1. $CH_2Cl{-}CH_2Cl + AlCl_3 = CH_2Cl{-}CHCl{-}AlCl_2 + HCl.$
2. $CH_2Cl{-}CHCl{-}AlCl_2 + AlCl_3 = AlCl_2{-}CHCl{-}CHCl{-}AlCl_2 + HCl.$
3. $AlCl_2{-}CHCl{-}CHCl{-}AlCl_2 = CH{\equiv}CH + 2\,AlCl_3.$

Leitet man in das obige Reactionsgemisch trockenes Chlor, so ist die Bildung der beiden isomeren Verbindungen $C_2H_2Cl_4$ nachzuweisen. Die unsymmetrische Verbindung $CH_2Cl.CCl_3$ siedet bei 130 bis 136°, die symmetrische bei 145 bis 147°. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Pentachloräthan. Darstellung des Tetrachloräthens, $CCl_2{=}CCl_2$ [3]). — Um den in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen Reactionsverlauf experimentell zu beweisen, erhitzte Verfasser 200 g Pentachloräthan mit 10 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung beendet war. Es resultirt dabei eine bei 120 bis 121° siedende Flüssigkeit, der die Formel $CCl_2{-}CCl_2$ zugesprochen wurde. Dasselbe Product entsteht auch durch Er-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 179—180; Compt. rend. **127**, 109—111; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1111 f. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 445—448; Compt. rend. **126**, 1805—1808. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 182—183; Compt. rend. **127**, 109—111.

hitzen von Pentachloräthan auf 250° in Bomben, doch schwieriger und in geringer Ausbeute. *Btz.*

A. Mouneyrat. Chlorirung von Acetylen [1]). — Die Chlorirung des Acetylens geht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ohne jede Explosionserscheinung vor sich. Verfasser schlägt folgendes Verfahren vor: 300 g CH_2Cl-CH_2Cl werden in einem Kolben mit 30 g Aluminiumchlorid versetzt; der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Kork versehen, in dessen einer Oeffnung sich ein Rückflufskühler befindet, dessen oberes Ende mit einer KOH-Waschflasche in Verbindung steht, während durch die beiden anderen Oeffnungen Röhren bis zum Boden des Kolbens geführt sind. Nachdem der Kolbeninhalt auf 70° erhitzt ist, wird ein gut getrockneter Chlorstrom und nach einiger Zeit ein ebensolcher Strom von Acetylen durch die beiden Röhren eingeleitet. Es beginnt dann nach einigen kleinen Explosionen eine regelmäfsige Bildung von *Acetylentetrachlorid.* Man erhält auf diese Weise neben geringen Mengen $CH_2Cl-CCl_3$ gute Ausbeute an $CHCl_2-CHCl_2$, theils durch Addition von Chlor an Acetylen, theils durch Chlorirung des Aethylenchlorids. Verfasser untersucht ferner die Bedingungen, unter denen obige Reaction unter Explosion vor sich geht, und findet, dafs eine solche bei Anwesenheit von Sauerstoff eintritt, während sie in zerstreutem Tageslicht bei Abwesenheit von Luft nicht beobachtet wurde. *Btz.*

A. Mouneyrat. Darstellung von Tetrachloracetylen [2]). — Verfasser giebt eine genauere Anweisung zur Darstellung des *Acetylentetrachlorids* (siehe voriges Referat); insbesondere Vorschriften zur Verhütung von Explosionen. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Chlor auf Tetrachloracetylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Darstellung des Hexachloräthans [3]). — Die chlorirende Wirkung des Aluminiumchlorids scheint nicht von der Menge, sondern von der Temperatur abhängig zu sein. Erhitzt man 250 g Acetylentetrachlorid mit 30 g $AlCl_3$ auf 100° und leitet Chlor ein, so entsteht nach fünf Stunden nur eine sehr geringe Menge Hexachloräthan. Bei 118 bis 120° ist die Ausbeute an dieser Verbindung jedoch gut (80 Proc.). Ueber den Verlauf der Reaction kann auf das in vorstehenden Referaten Gesagte hingewiesen werden. *Btz.*

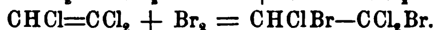
A. Mouneyrat. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylentetrachlorid [4]). — In der Hoffnung, analog anderen Re-

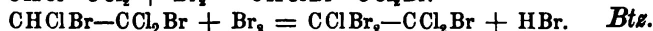
[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 448—452. — [2]) Daselbst, S. 452—454. — [3]) Daselbst, S. 454—455. — [4]) Daselbst, S. 499—500.

actionen, aus Acetylentetrachlorid durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid die Verbindung CCl≡CCl darstellen zu können, erhitzt Verfasser 168 g Acetylentetrachlorid mit 25 g Aluminiumchlorid auf 110°, wobei eine regelmäſsige Chlorwasserstoffentwickelung vor sich geht. Aus dem Reactionsgemisch erhält man bei der Destillation zwei Fractionen; die eine siedet bei 130 bis 135°, die andere bei 147°. Die erste Fraction wurde als *asymmetrisches Tetrachloräthan* erkannt, die zweite als nicht angegriffenes Ausgangsmaterial. Die Bildung von CCl≡CCl konnte nicht beobachtet werden. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Acetylentetrachlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — 188 g Acetylentetrachlorid werden mit 320 g Brom und 25 g Aluminiumchlorid auf 105° erwärmt. Ist das Brom entfärbt, so erhält man durch Destillation *Dichlordibromacetylen*, CHClBr–CHClBr, Siedep. 140° (70 mm); 194 bis 195° (760 mm). Die im Kolben zurückbleibende krystallinische Substanz kann durch Lösen in Benzol, Kochen mit Thierkohle und Verdunsten des Lösungsmittel rein erhalten werden und wurde als *Trichlortribromäthan* erkannt. Erhitzt man dasselbe in Capillaren, so spaltet es bei 200° Brom ab und ist bei 235° vollständig verschwunden. Ausbeute 45 bis 50 Proc. Die Reaction geht nach folgenden Gleichungen vor sich:


$CHCl_2-CHCl_2 = HCl + CHCl=CCl_2.$


$CHCl=CCl_2 + Br_2 = CHClBr-CCl_2Br.$


$CHClBr-CCl_2Br + Br_2 = CClBr_2-CCl_2Br + HBr.$ *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Pentachloräthan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Darstellung von Dibromtetrachloräthan, $C_2Br_2Cl_4$ [2]). — 202 g Pentachloräthan werden mit 10 g $AlCl_3$ versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt; sobald bei etwa 70° Salzsäureentwickelung eintritt, wird Brom (180 g) zugetröpfelt. Nach Beendigung der Reaction gieſst man das Reactionsgemisch in Wasser und krystallisirt das sich ausscheidende *Dibromtetrachloräthan* aus Benzol um. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und zersetzt sich bei 220 bis 225° unter Bromabspaltung. Verfasser giebt dem Körper die symmetrische Formel $CCl_2Br-CCl_2Br$, da er sich mit dem aus $CCl_2=CCl_2$ und Br_2 erhaltenen identisch erweist. Den Verlauf der Reaction veranschaulichen folgende Gleichungen:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 500—502. — [2]) Daselbst, S. 180—182; Compt. rend. 127, 109—111.



$$CCl_3{-}CHCl_2 + AlCl_3 = CCl_3{-}CCl_2{-}AlCl_2 + HCl.$$



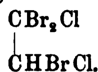
$$CCl_3{-}CCl_2{-}AlCl_2 = CCl_2{=}CCl_2 + AlCl_3.$$



$$CCl_2{=}CCl_2 + Br_2 = CCl_2Br{-}CCl_2Br.$$

Das Aluminiumchlorid wirkt also Halogenwasserstoff abspaltend. *Btz.*

Fréd. Swarts. Ueber einige Chlorbromderivate in der Aethylreihe mit C_2 [1]). — Läſst man nach dem Vorgange von Sabanejeff Antimonpentachlorid auf eine Lösung von Tribromäthylen in Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so entsteht *β-Dichlortribromäthan*, $C_2HBr_3Cl_2$, das durch Vacuumdestillation (142° [50 mm]) gereinigt wird, *d* (21,5°) = 2,6263; Brechungsindex = 1,5989 (15,5°). Als Nebenproduct entsteht das bereits von Denzel beschriebene [2]) *Tetrabromchloräthan*, C_2Br_4ClH. Als Rückstand bei der geschilderten Reaction bleibt reines Antimontrichlorid. Durch Behandeln des Dichlortribromäthans mit alkoholischem Kali gewinnt man *β-Dichlordibromäthylen*, $C_2Br_2Cl_2$, das bei Atmosphärendruck bei 172° siedet; farbloses, angenehm riechendes Oel, das unter 0° fest wird und das specifische Gewicht 2,3775 (17,5°) und den Brechungsexponenten 1,7800 besitzt. Die Dampfdichte ist die normale. Mit Alkohol bildet β-Dichlordibromäthylen eine bei 85° constant siedende Mischung. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Verbindung beständig; leitet man mit dem Dampf der Substanz gesättigte Kohlensäure durch ein rothglühendes Rohr, so entsteht neben anderen Zersetzungsproducten etwas Perchlorbenzol. Fractionirt man die bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dichlortribromäthan gewonnenen, bei 180 bis 200° siedenden Antheile, so kann man *Tribromchloräthylen* vom Siedep. 202° und Schmelzp. 132° isoliren. β-Dichlordibromäthylen addirt im Lichte langsam Brom und bildet *Tetrabromdichloräthan*, das bei 140° Brom abspaltet und bei 191° schmilzt. Reducirt man β-Dichlortribromäthan mit Zinkstaub und Alkohol unter Eiskühlung und führt die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende, so wird der Körper in *Dichlorbromäthylen*, C_2HBrCl_2, übergeführt. Der Körper siedet bei 112 bis 113°, besitzt die Dichte 1,8764, den Brechungsexponenten 15,100 und die normale Dampfdichte. Mit Brom regenerirt er den Ausgangskörper. Der Verfasser discutirt verschiedene für das Tribromdichloräthan in Betracht kommende Constitutionsformeln und entscheidet sich für die folgende:



$$\begin{array}{l} CBr_2Cl \\ | \\ CHBrCl. \end{array}$$

Btz.

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 519—531. — [2]) Ber. 12, 2207; JB. f. 1879, S. 385.

Wl. Ipatieff. Ueber die Einwirkung von Zinkstaub auf Dibromide, $C_nH_{2n}Br_2$, in alkoholischer Lösung [1]. — Diejenigen Dihalogenderivate der Kohlenwasserstoffe, deren Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden, verwandeln sich bei Einwirkung von Zinkstaub in Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Sind die Halogenatome weiter entfernt, so erfolgt eine Ringschliefsung. Jedoch war dem Verfasser die letzte Reaction bei dem *β-Dimethyltrimethylenbromid* nicht gelungen, was er durch die Reduction des zunächst entstehenden ungesättigten Bromürs durch den Wasserstoff in statu nascendi zum Aethylenkohlenwasserstoff erklärt. Der Wasserstoff soll sich aus dem HBr durch Einwirkung von Zn bilden. Verfasser untersuchte nun die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das β-Dimethyltrimethylenbromid und erhielt geringe Mengen von *Trimethyläthylen.* Aus demselben erhielt er durch Bromirung das Dibromid, dessen Bromatome benachbart sind, da es durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in das ungesättigte Bromür C_5H_9Br übergeht. — Zu 12 g Zinkstaub in 220 g 80 proc. Alkohols wurden bei 40 bis 45° 118 g *Trimethyläthylenbromid* tropfenweise zugegeben. Die Ausbeute an Trimethyläthylen betrug 90 Proc. — Durch gleiche Einwirkung von Zink auf Isopropyläthylbromid erhielt Verfasser das *Isopropyläthylen.* Die Ausbeute betrug 80 Proc. Verfasser empfiehlt diese Methode der Darstellung der Olefine, da sie einfach ist und gute Ausbeuten liefert. *Tit.*

Wassily Ssolonina. Zur Einwirkung von Phenolnatrium auf Dibromderivate der Grenzkohlenwasserstoffe [2]. — Zur Anwendung gelangten zwölf Dibromide, auf welche mit einer 25 proc. Lösung des Phenolnatriums in absolutem Alkohol eingewirkt wurde. — 1. Das *Propylenbromid,* 1,2-Dibrompropan, $CH_3CHBrCH_2Br$, wurde mit überschüssigem Phenolnatrium auf dem Wasserbade fünf bis sechs Stunden erhitzt und dann abdestillirt. Aus dem Destillat erhielt Verfasser das bei 58 bis 62° siedende *α-Brompropylen,* $CH_3CH:CHBr$, und ein zwischen 52° und 58° siedendes Gemisch desselben mit etwas *β-Brompropylen,* $CH_3CBr:CH_2$. Aus dem Rückstand konnte kein Körper isolirt werden. Somit wirkt Phenolnatrium wie alkoholische Kalilauge, indem es die Elemente des Bromwasserstoffs entzieht. — 2. *Trimethylenbromid,* $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, wurde nach Erhitzen mit Phenolnatrium mit Wasserdampf abdestillirt. Das in geringer Menge übergehende Oel wurde nach dem Siedep. 188 bis 193° und anderen Eigenschaften als

---

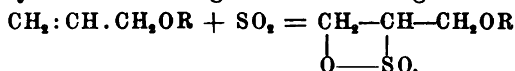
[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 292—297. — [2] Daselbst, S. 826—842.

Allylphenylester, $C_6H_5OC_3H_5$, erkannt. Aus dem Rückstand wurden gröfsere Mengen des bei 61° schmelzenden krystallinischen *Trimethylendiphenylesters*, $CH_2OC_6H_5.CH_2.CH_2OC_6H_5$, gewonnen. — 3. Aus dem *Isobutylenbromid*, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$, wurde unter gleichen Bedingungen nur *das Isocrotylbromid*, 3-Brom-2-methylpropylen, $(CH_3)_2C{=}CHBr$, vom Siedep. 89 bis 92° isolirt. — 4. Das *Pseudobutylenbromid*, 2,3-Dibrombutan, $CH_3CHBrCHBrCH_3$, ergab auch nur das *2-Brom-2-butylen*, $CH_3CBr:CHCH_3$, vom Siedep. 88 bis 90°. Mit Wasserdämpfen wurden sehr geringe Mengen einer Flüssigkeit, wahrscheinlich eines ungesättigten Phenylesters, abdestillirt. — 5. Aus dem nach Lipp [1]) bereiteten *Methyltetramethylenbromid*, $CH_3CHBr.(CH_2)_2.CH_2Br$, wurde der ungesättigte Monophenylester, $CH_3CH:CHCH_2CH_2OC_6H_5$, eine zwischen 225° und 228° siedende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und der Diphenylester, $CH_3CH(OC_6H_5)(CH_2)_2CH_2OC_6H_5$, in Form weifser, bei 48 bis 49° schmelzender Krystalle erhalten. Derselbe ist in Benzol, Aether und heifsem Alkohol leicht löslich. — 6. Aus *Methylpentamethylenbromid*, $CH_3CHBr.(CH_2)_3CH_2Br$, wurden ganz analoge Producte erhalten: das *1-Phenoxyl-4-hexen*, das zwischen 243° und 246° siedet, und das *1,5-Diphenoxylhexan*, eine bei 20 mm zwischen 225° und 230° übergehende Flüssigkeit. — 7. Das *Tetramethyläthylenbromid*, $(CH_3)_2CBrCBr(CH_3)_2$, lieferte durch Abspaltung der Bromatome *Tetramethyläthylen*, $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$. Die dabei mögliche Bildung des *Diisopropenyls*, $(CH_3)CH_2:C.C:CH_2(CH_3)$, unterblieb gänzlich. — 8. Das *2,5-Dibromhexan*, $CH_3CHBr(CH_2)_2CHBrCH_3$, wurde nach Demjanoff [2]) bereitet. Die isolirten Reactionsproducte waren: der Monophenylester, $CH_3CH:CH.CH_2CH(OC_6H_5)CH_3$, vom Siedep. 235 bis 237° und der Diphenylester, $(CH_3)C_6H_5O.CH.CH_2.CH_2CH.C_6H_5O(CH_3)$, in Form monokliner Krystalle vom Schmelzp. 86 bis 86,5°. — 9. bis 12. Das *Hexamethylenbromid*, $CH_2Br(CH_2)_4CH_2Br$, und seine Homologen, $C_7H_{14}Br_2$, $C_8H_{16}Br_2$, $C_9H_{18}Br_2$, ergeben nach einer früheren Untersuchung des Verfassers [3]) die entsprechenden Diphenylester. Somit ergeben alle Bromide, die die Bromatome in Form von CH_2Br besitzen, — Diphenylester. Sind die Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, deren einer ein secundärer oder tertiärer ist, gebunden, so entstehen daraus nur ungesättigte Bromide. Lagern die Bromatome an entfernten Kohlenstoffatomen, so entsteht ein Gemisch von Diphenyl- und ungesättigten Mono-

---

[1]) Ber. 22, 2570; JB. f. 1889, S. 1334 ff. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 22, 117; JB. f. 1890, S. 881. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 606.

phenylestern. Sind die beiden Bromatome benachbart und in tertiärer Lage (≡CBr), so entstehen nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Reaction kann somit zur Structurbestimmung Anwendung finden. Aus der beigefügten Tabelle folgt, dafs die Diphenylester mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome höher schmelzen, als die ihnen benachbarten mit ungerader Zahl. Die Isomeren haben sehr verschiedene Schmelzpunkte. — Zum Schlufs erwähnt Verfasser die von ihm entdeckte Reaction, dafs diejenigen ungesättigten Verbindungen, die die Gruppe $CH_2:CH.CH_2$ besitzen, in Abwesenheit solcher negativen Gruppen, wie –COOH, –COOR und der Halogene, mit SO_2 in wässeriger und Benzollösung amorphe, weifse Verbindungen bilden, deren Structur Verfasser nicht ermitteln konnte, die er aber für *Sulfiketone* hält. So entsteht z. B. aus dem Allyläther etwa folgende Verbindung:



Die Anwendbarkeit dieser Reaction wird an zahlreichen Beispielen dargethan. *Tit.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Bromäthyl bei Gegenwart von Aluminiumbromid. Darstellung des Aethylenbromids [1]). — Zu 200 g Bromäthyl und 260 g Brom läfst man 90 g einer Lösung von Bromaluminium in Brom (1:3) fliefsen. Schon in der Kälte entwickelt sich Bromwasserstoff. Durch Erwärmen auf 65 bis 70° wird die Reaction rasch zu Ende geführt. Die Methode liefert 90 Proc. der Theorie *Aethylenbromid*. *Bromirung von Aethylenbromid bei Gegenwart von Aluminiumbromid.* Läfst man weiter auf 188 g Aethylenbromid und 170 g Brom wie oben 150 g einer Lösung von Aluminiumbromid in Brom einwirken und erhitzt auf 105 bis 110°, so geht die Bromirung weiter unter Bildung von *Tetrabromacetylen*: $CHBr_2-CHBr_2$. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Aluminiumbromid auf Aethylenbromid [2]). — Verfasser weist nach, dafs beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Aluminiumbromid Acetylen entsteht, und giebt damit einen erneuten Beweis für die Halogenwasserstoff abspaltende Wirkung des Aluminiumbromids. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Acetylentetrabromid bei Gegenwart von Aluminiumbromid. Darstellung des Hexabromäthans [3]). — Der Verfasser hat die der chlorirenden Wir-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 497—499. — [2]) Daselbst, S. 183—185; Compt. rend. 127, 109—111. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 177—179; Compt. rend. 127, 109—111.

kung des Aluminiumchlorids analoge Einwirkung von Brom auf *Tetrabromäthan* bei Gegenwart von Aluminiumbromid studirt. 173 g $CHBr_2$–$CHBr_2$ werden mit ca. 20 g Aluminiumbromid versetzt und auf dem Oelbade erhitzt. Bei 90° beginnt Bromwasserstoffabspaltung, worauf allmählich 160 g Brom zugefügt werden unter Steigerung der Temperatur auf 105 bis 110°. Nach Beendigung der Bromwasserstoffabspaltung giefst man das Reactionsproduct in Wasser und krystallisirt das sich ausscheidende *Hexabromäthan* aus Schwefelkohlenstoff um. Es zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 205° unter Entwickelung von Brom. Den Reactionsverlauf veranschaulichen folgende Gleichungen:

1. $CHBr_2—CHBr_2 + AlBr_3 = CHBr_2—CBr_2—AlBr_2 + HBr$.
2. $CHBr_2—CBr_2—AlBr_2 = CHBr{=}CBr_2 + AlBr_3$.
3. $CHBr{=}CBr_2 + Br_2 = CHBr_2—CBr_3$.
4. $CHBr_2—CBr_3 + AlBr_3 = CBr_3—CBr_2—AlBr_2 + HBr$.
5. $CBr_3—CBr_2—AlBr_2 = CBr_2{=}CBr_2 + AlBr_3$.
6. $CBr_2{=}CBr_2 + Br_2 = CBr_3—CBr_3$.

Aethylenbromid, CH_2Br–CH_2Br, giebt bei gleicher Behandlung nur sehr wenig Hexabromäthan, da dasselbe unter dem Einflufs des Aluminiumbromids Acetylen liefert. *Btz.*

K. Elbs und J. Newmann. Zur Kenntnifs des Acetylentetrabromids und des Tribromäthylens [1]). — Leitet man das aus Calciumcarbid und Wasser entwickelte Acetylen nach dem Waschen mit salzsaurer Quecksilberchloridlösung in zwei je 500 g Brom enthaltende, wassergekühlte Waschflaschen, so erfolgt, besonders im Sonnenlichte, glatte Absorption. Das entstandene Oel wird mit Wasser und etwas Natriumbisulfit gewaschen und siedet bei 124 bis 126° (15 mm). Ausbeute etwa 1000 g. Reducirt man 1 Mol. des *Acetylentetrabromids* mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 1 At. Zinkstaub durch vierstündiges Erwärmen am Rückflufskühler, so entweichen selbstentzündliche Dämpfe von *Bromacetylen*, $CH \vdots CBr$; das mit Wasser aus dem Rückstande ausgefällte Oel wird durch Fractionirung in viel *Acetylendibromid*, $CHBr:CHBr$ (Siedep. 110°), wenig *Aethylenbromid*, $CH_2Br.CH_2Br$ (Siedep. 130 bis 135°), und viel *Tribromäthylen*, $CHBr:CBr_2$ (Siedep. 163 bis 165°), zerlegt. Durch Reduction mit amalgamirten Aluminiumspänen erhält man aus Acetylentetrabromid sehr glatt fast nur Acetylendibromid. Dasselbe Product erhält man langsam und unvollständig mit Zinnchlorür oder Natriumsulfit. Versuche, im Acetylentetrabromid Brom gegen Jod oder die Acetylgruppe zu vertauschen, verliefen

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 245—254.

ergebnifslos. Anilin, und in fast genau gleicher Weise Dimethylanilin, führen das Tetrabromid unter Bromwasserstoffabspaltung in Tribromäthylen über, das durch Molekulargewichtsbestimmung und Analyse identificirt wurde. Dieser Befund steht im Widerspruch mit den Angaben Sabanejeffs[1]), der ein Acetylenphenylamin erhalten hatte. Löst man Acetylentetrabromid in 96 proc. Alkohol und fällt mit gasförmigem Ammoniak, so erhält man unter Ausscheidung von Bromammonium schon in der Kälte sehr glatt Tribromäthylen. Bei Einwirkung von Brom und Aluminiumspänen auf Acetylentetrabromid bei 90 bis 95° erhält man in geringer Ausbeute *Hexabromäthan*; dagegen addirt Tribromäthylen glatt Brom unter Bildung von *Pentabromäthan* (Schmelzp. 53°; aus Ligroin); Jod wirkt auf Tribromäthylen wenig ein; Chlor wirkt substituirend und liefert das bei 35° schmelzende *Monochlortribromäthylen*, $CClBr:CBr_2$, das in besserer Ausbeute (80 Proc.) durch Phosphorpentachlorid im Rohre durch zweistündiges Erhitzen auf 200° gewonnen wird. Der Körper addirt im Sonnenlichte Brom, und man erhält das bei 170° schmelzende *Monochlorpentabromäthan*. Zinkstaub reducirt Tribromäthylen im Wesentlichen zu Acetylen. Warme concentrirte Schwefelsäure liefert unter Zerstörung eines Theiles der Substanz Pentabromäthan, das durch Ueberführung in Monochlortribromäthylen charakterisirt wurde. Rauchende Schwefelsäure zerstört die Substanz völlig. Durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Tribromäthylen gewinnt man ein gelbes, stechend riechendes Oel, das bei 108 bis 110° (21 mm) siedet und durch Vergleich mit dem von Scholl und Brenneisen[2]) erhaltenen Körper als *Mononitrotribromäthylen*, $CNO_2Br:CBr_2$, erkannt wurde. Erhitzt man 10 g Pentabromäthan mit 15 g Antimonpentachlorid zwei Stunden im Rohre auf 160° und krystallisirt den mit Salzsäure gewaschenen Rohrinhalt aus Petroläther um, so gewinnt man *Hexachloräthan* vom Schmelzp. 186°. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Propylbromid bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid[3]). — Analog wie in der Aethylreihe lassen sich im Propylbromid bei Gegenwart von Aluminiumbromid und Brom die Wasserstoffatome successive durch Brom ersetzen. *Darstellung des Propylenbromids*, $CH_3-CHBr-CH_2Br$. Auf ein Gemisch von 246 g Propylbromid (normales) und 220 g Brom läfst man unter Erwärmen auf 45 bis

---

[1]) Ann. Chem. **178**, 125; JB. f. 1875, S. 266. — [2]) Ber. **31**, 650; JB. f. 1898, S. 901 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 803—804; Compt. rend. **127**, 273—276.

50° langsam 150 g einer Lösung von Bromaluminium in Brom (20 g $AlBr_3$ auf 100 g Br) zufliessen. Aus dem Reactionsgemisch erhält man durch Destillation das bei 142° siedende 1,2-Propylenbromid. Die Reactionsgleichungen sind den früheren analog. *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Propylenbromid bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Darstellung des 1,1,2-Tribrompropan, $CH_3-CHBr-CHBr_2$[1]). — Erwärmt man 202 g 1,2-Propylenbromid und 80 g Brom auf 25° und läfst 120 g einer Lösung von Aluminiumbromid in Brom (Zusammensetzung siehe vorhergehendes Referat) zufliefsen, so erhält man nach Beendigung der Reaction bei der Destillation: 1. bei 100 bis 103° (20 mm) siedendes *1,1,2-Tribrompropan*; 2. bei 115 bis 120° (30 mm) siedendes *1,2,3-Tribrompropan*; 3. bei 135 bis 145° (10 mm) siedendes *1,1,2,3-Tetrabrompropan.* *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Tribrompropan (1,1,2) und auf 1,2,3-Tribrompropan bei Gegenwart von Aluminiumbromid. Darstellung des 1,1,2,3-Tetrabrompropans[2]). — Wie in der vorhergehenden Arbeit wurden 281 g 1,2,3-Tribrompropan, 60 g Brom und 150 g der Bromaluminiumlösung in Reaction gebracht. Bei der Destillation resultirte das bei 138 bis 140° (10 mm) siedende *1,1,2,3-Tetrabrompropan.* Dasselbe Product wird erhalten durch analoge Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf Tribromhydrin, während 1,1,2,3-Tetrabrompropan bei gleicher Behandlung zu *1,1,2,3,3-Pentabrompropan*, Siedep. 165 bis 175° (10 mm), bromirt wird. *Btz.*

H. L. Wheeler. Ueber einige Bromderivate des 2,3-Dimethylbutans[3]). — *2,3-Brom-2,3-dimethylbutan*, $(CH_3)_2CBr-CBr(CH_3)_2$, wird nach der Methode von Baeyer durch Sättigen von Pinakon in Eisessiglösung mit Brom oder nach der Methode von Thiele durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Pinakon erhalten. Der Schmelzpunkt liegt im Gegensatz zu den schwankenden Angaben der Literatur bei 192°. Durch Einwirkung von Brom auf diesen Körper wird neben unverändertem Material ein Tetrabromid erhalten. Dieses *Tetrabromid*, *2,3-k^2,k^3-Tetrabrom-2,3-dimethylbutan*, erhält man in besserer Ausbeute vom Schmelzp. 139° durch Einwirkung von Brom und Eisen. Kocht man 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan mit 1 Mol. alkoholischen Kalis bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, so erhält man nach dem Entfernen des unveränderten Dibromids ein der Hauptsache

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 805—806; Compt. rend. 127, 273—276. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 807—810. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 148—153.

nach bei 65 bis 80° siedendes Oel, das mit Brom das bei 139° schmelzende Tetrabromid liefert und demgemäſs als *2,3-Dimethyl-1,3-butadien*, $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_2$, anzusehen ist. Wird ein Ueberschuſs alkoholischen Kalis angewendet, so erhält man ein bei 69 bis 85° siedendes Oel, das mit Brom wieder 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan regenerirt; das entstandene Oel muſs also die Constitution eines *2,3-Dimethyl-2-butens*, $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$, haben. *1,2-Dibrom-2-methylpropan*, $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$, wird in kurzer Zeit durch Bromiren von Isobutylbromid mit Brom und Eisen erhalten. Demgemäſs verhält sich Brom und Eisen gegenüber Isobutylbromid ebenso, wie Brom gegen Isobutyljodid [1]). *Btz.*

H. G. Madan. Notiz über einige Eigenschaften des Methylendijodids [2]). — *Methylendijodid*, CH_2J_2, wird wegen seiner hohen Dichte (3,34) zur Bestimmung specifischer Gewichte verwendet. Der Brechungsindex ist nach Gladstone für die *D*-Linie = 1,756 (10,5°). Da der Dispersionscoëfficient ($\mu_{H\gamma} - \mu_{H\alpha} = 0{,}062$) höher als der des Schwefelkohlenstoffs ist, der Körper ferner hoch (181°) siedet und praktisch nicht entflammbar ist, so ist er wohl zum Ersatz dieser Flüssigkeit in Spectralapparaten zu empfehlen. Allerdings verliert er mit der Zeit bei Belichtung seine Farblosigkeit. Eine gesättigte Lösung von Schwefel in Methylendijodid hat den Brechungsindex 1,778 (*D*); eine gesättigte Lösung von Phosphor in Methylenjodid den Brechungsindex 1,95 (*D*; 14°). Eine genauere Bestimmung wird dadurch erschwert, daſs man kein scharfes Bild des Spaltes im Spectrometer erhält. Leider wird die Lösung durch Licht leicht unter Abscheidung von rothem Phosphor zersetzt. Die Lösung ist so wenig feuergefährlich, daſs sie, auf Filtrirpapier verdunstet, sich nicht entzündet. *Btz.*

William Jackson Pope. Die Krystallform des Jodoforms [3]). — Es werden Messungen an Jodoformkrystallen mitgetheilt, die aus Acetonlösung erhalten sind. *Btz.*

Edward Kremers und E. C. W. Koske. Zersetzung von Jodoform am Licht [4]). — Die Verfasser fanden im Gegensatze zu Fleury [5]), daſs die Zersetzung einer alkoholischen Jodoformlösung abhängig ist von der Dauer und der Intensität der Belichtung, wie auch von der Concentration der Lösung. Aus den Versuchen geht ferner hervor, daſs eine Jodoformlösung vor weiterer intensiver Zersetzung geschützt wird, sobald erst Jod frei geworden

---

[1]) Vgl. Linnemann, Ann. Chem. 162, 34; JB. f. 1872, S. 343. — [2]) Chem. News 77, 199. — [3]) Daselbst 78, 313. — [4]) Pharmaceutical Archives 1, 194—200. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] 6, 97; JB. f. 1897, S. 1128.

ist, welches die chemisch activen Strahlen des Sonnenlichtes in ihrer Wirkung abschwächt. Durch gefälltes metallisches Silber kann im Sonnenlichte nach sieben Tagen das Jod dem Jodoform nahezu völlig (98,1 Proc.) entzogen werden. *Btz.*

J. Bougault. Ueber die Zersetzung des Jodoforms in Lösung[1]). — Bisher wurde angenommen, dafs für die Zersetzung des Chloroforms die einzige Ursache das Licht sei. Der Verfasser zeigt, dafs auch der Sauerstoff dabei eine wesentliche Rolle spielt. Belichtet man eine ätherische Jodoformlösung, welche mit einer 1 proc. Natriumhyposulfitlösung gemischt ist, in einer wohl verschlossenen Flasche, so tritt zunächst sehr schnelle Zersetzung unter Jodabscheidung ein, die in dem Mafse schwächer wird, wie der Sauerstoffgehalt abnimmt, und schliefslich ganz aufhört. Läfst man Luft zutreten, so beginnt die Zersetzung von neuem. Dieselben Resultate erhält man, wenn man statt des Natriumhyposulfits ein anderes Absorptionsmittel für Jod verwendet. Als Zersetzungsproduct des Jodoforms durch Sauerstoff bei Belichtung wird Ameisensäure gebildet. *Btz.*

L. v. Stubenrauch. Ueber das chemische Verhalten des Jodoforms und den Nachweis desselben in wässerigen Flüssigkeiten[2]). — *Zersetzung des Jodoforms durch Silbernitrat.* Wird Jodoform mit einer wässerigen Silbernitratlösung zusammengebracht, so tritt bei verdünnter Silberlösung (1 Proc.) nach dem Erwärmen, bei stärkeren Lösungen (10 Proc.) schon in der Kälte eine Umsetzung ein, indem sich Jodsilber, Salpetersäure und Kohlenoxyd bilden. Noch energischer wird Jodoform von gepulvertem Silbernitrat angegriffen, und reibt man das Gemisch, so entwickeln sich explosionsartig Stickstoffoxyde, Joddämpfe und wahrscheinlich auch Kohlenoxyd, während Jodsilber zurückbleibt. — *Einflufs des Lichtes auf Jodoform.* Wird Jodoform in wässeriger Aufschwemmung dem Lichte ausgesetzt, so tritt eine theilweise Zersetzung in freies Jod und Jodwasserstoffsäure ein, die beide in Lösung gehen. — *Nachweis des Jodoforms in wässerigen Flüssigkeiten.* — Der Nachweis gründet sich darauf, dafs Jodoform von geringen Mengen rauchender Salpetersäure nicht angegriffen wird, während aus Jodalkalien, Jodwasserstoffsäure und organischen Jodverbindungen Jod frei gemacht wird, das durch Stärkekleister nachgewiesen werden kann. Wird Jodoform mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so tritt gleichfalls die Blaufärbung ein.

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 213—214. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 737—741.

Zeigt somit die zu untersuchende Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens rauchender Salpetersäure und Stärkekleister eine Blaufärbung, so enthält sie Jodalkali, Jodwasserstoff oder eine jodhaltige organische Verbindung; ist die Färbung erst nach dem Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure zu beobachten, so ist Jodoform vorhanden. Der Nachweis dieser Verbindungen neben einander gelingt nur, wenn von ersteren geringe Mengen neben Jodoform vorhanden sind, weil sonst eine Verstärkung der Blaufärbung nicht mehr erkannt werden kann. Statt der rauchenden Salpetersäure kann zweckmäſsig etwas Natriumnitrit und Schwefelsäure verwendet werden. Durch die Reaction konnte nachgewiesen werden, daſs Jodoform den menschlichen Organismus nicht als solches, sondern als Jodalkali oder als jodhaltige organische Verbindung im Harn verläſst. *Smdt.*

G. Meillère. Titration des Jodoforms[1]). — Man fügt zu der Jodoformprobe 25 ccm Salpetersäure und Silbernitrat in schwachem Ueberschuſs und erhitzt 10 Minuten gelinde, ohne die Salpetersäure zum Kochen kommen zu lassen. Alsdann erhitzt man stärker, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Um sich zu vergewissern, daſs bei diesem Verfahren kein Verlust an Halogen eintritt, verbindet man den Apparat während des Erhitzens mit einem Liebig'schen Kugelapparat, der etwas Silbernitratlösung enthält. Diese darf sich nicht trüben, eventuell ist sie mit der Hauptlösung zu vereinigen. Wenn die Zersetzung beendet ist, bestimmt man das gebildete Jodsilber gewichtsanalytisch auf gewogenem Filter. Diese Methode ist für andere jodhaltige organische Substanzen nicht anwendbar. Durch Zusammenbringen von trockenem Silbernitrat mit Jodoform tritt eine plötzliche Zersetzung ein, welche bei Gegenwart von Salpetersäure nicht zu beobachten ist. *Btz.*

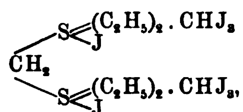
Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zum Sterilisiren von Jodoform mit Paraformaldehyd. D. R.-P. Nr. 95465[2]). — Man mischt *Jodoform* mit festem polymerisirtem Formaldehyd oder bringt es mit gelöstem Formaldehyd zusammen und verdunstet das Lösungsmittel. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Additionsproducten aus Jodoform und quaternären Schwefelbasen oder deren Salzen. D. R.-P.

---

[1]) Ann. chim. anal. appl. 3, 153—154; Ref. Chem. Centr. 69, II, 140. — [2]) Patentbl. 19, 44.

Nr. 97 207 [1]). — Jodoform lagert sich an quaternäre Schwefelverbindungen, insbesondere Sulfoniumbasen oder deren Salze leicht an unter Bildung von durch heifses Wasser, Säuren oder Alkalien wieder leicht zerlegbaren Additionsproducten. Bei denselben tritt je 1 Mol. Jodoform an ein quaternäres Schwefelatom an. Diese Producte bilden sich leicht durch einfaches Verreiben der Componenten oder durch Vermischen ihrer Lösungen. Die neuen Producte sind gut krystallisirbar und in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich. *Jodoform-Triäthylsulfoniumjodid* schmilzt bei 142°, das *Jodoform-Jodäthyl-Diäthylsulfidmethan*,



schmilzt bei 125°. *Sd.*

Nitroso- und Nitroderivate.

O. Piloty. Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen [2]). — Eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen ist nur den Körpern eigen, welche den Stickstoff an ein im Uebrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten. Dieser Satz ist aus der Thatsache zu schliefsen, dafs alle bisher als zweifellos wahre Nitrosokörper erkannten Verbindungen eine derartige Structur besitzen, wohingegen, falls die Möglichkeit einer derartig gebundenen Nitrosogruppe nicht vorlag, alle auch noch so vorsichtigen Versuche zu ihrer Darstellung zu Isonitrosokörpern führten. In Verfolgung dieses Gedankenganges stellte der Verfasser gemeinsam mit O. Ruff folgende wahren aliphatischen Nitrosokörper aus den von L. Henry gewonnenen Nitroalkoholen dar: $(CH_2.O.COCH_3)_3CNO$, $(CH_2.O.COCH_3)_2(CH_3)CNO$, $(CH_2.O.COCH_3)_2(CH_3CH_2)CNO$. Die Darstellung weiterer aliphatischer Nitrosokörper, sowie die Uebertragung der bei aromatischen Nitrosokörpern gefundenen Reactionen auf die aliphatischen wird in Aussicht gestellt. Es erscheint dem Verfasser plausibel, die Eigenthümlichkeit der Nitrosokörper, im festen Zustande weifs, im flüssigen oder gelösten Zustande blau zu sein, mit den bei der Dissociation von Gasen beobachteten Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen. *Btz.*

---

[1]) Patentbl. 19, 377. — [2]) Ber. 31, 218—220.

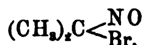
O. Piloty und O. Ruff. Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen [1]. — Während die durch Reduction von Verbindungen des Typus $(CH_2OH)_3CNO_2$ oder die durch Oxydation der entsprechenden Verbindungen vom Typus ⁝CNHOH entstehenden Nitrosoverbindungen nicht isolirt werden konnten, gelang dies bei den Acetylderivaten dieser Körper leicht. Die Nitrosokörper sind im festen Zustande weifs und besitzen ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; in geschmolzenem oder gelöstem Zustande sind sie blau gefärbt; sie sind unzersetzt flüchtig und besitzen im Dampfzustande einen stechenden, senfölartigen Geruch; mit Phenol und Schwefelsäure liefern sie intensiv blaue bis violette, der Liebermann'schen ähnliche Farbreactionen. — *Tertiäres Triacetyl-Nitroisobutylglycerin*, $(CH_3CO.OCH_2)_3CNO_2$, wird durch Einwirkung von 10 g Nitroisobutylglycerin auf 30 g Essigsäureanhydrid nach Einleitung der Reaction auf dem Wasserbade, Vollendung derselben am Rückflufskühler und darauf erfolgendes Abdestilliren der Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Vacuum erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper rhombische Prismen vom Schmelzp. 74 bis 75°. — Durch Reduciren von 10 g der in 300 ccm Aether gelösten Triacetylverbindung mit 15 g Aluminiumamalgam und 10 ccm Wasser und Fällen der von Aluminiumamalgam befreiten und im Vacuum eingeengten Flüssigkeit mit ätherischer Oxalsäurelösung erhält man das *Oxalat des tertiären Triacetylisobutyl-β-hydroxylamins*, $(CH_3.CO.OCH_2)_3CNHOH(COOH)_2\,{}^1/_2\,H_2O$. Der zuerst syrupös ausfallende Körper wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether, sowie durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt; er schmilzt unter Zersetzung bei 95°. — Zur Darstellung des *Nitrosotriacetylisobutylglycerins* geht man, ohne den vorherigen Körper zu isoliren, direct von der nach Einwirkung des Aluminiumamalgams erhaltenen Reactionsmasse aus und oxydirt die auf 0° gekühlte Menge im Schütteltrichter mit 3 g Kaliumpyrochromat und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser. Aus der ätherischen, intensiv blau gefärbten Schicht scheidet sich nach dem Waschen mit Wasser und Einengen ein blau gefärbtes, bald erstarrendes Oel ab; Ausbeute 60 Proc.; der aus Methylalkohol in langen, feinen Nadeln krystallisirende Körper schmilzt bei 73° (corr.); durch kochendes Wasser wird er kaum verändert; er ist leicht löslich in Benzol, Eisessig und heifsem Alkohol, nicht sehr schwierig in Aether. In analoger Weise wird aus dem Nitro-

---

[1]) Ber. 31, 221—225.

pentandiol[1]) das bei 168° (22 mm) siedende *tertiäre Diacetylnitropentandiol*, $(CH_2OCOCH_3)_2(CH_3.CH_2)CNO_2$, gewonnen und in der beschriebenen Weise in das bei 71 bis 72° (corr.) schmelzende *Diacetylnitrosopentandiol*, $(CH_2OCOCH_3)_2(CH_3.CH_2)CNO$, übergeführt. Dieser Körper krystallisirt aus Ligroin in zarten, schillernden, prismatischen Blättchen, ist in Benzol, Essigester ziemlich leicht, in Ligroin und verdünntem Methylalkohol schwieriger, in kaltem Wasser kaum löslich. Das *Diacetylnitrobutandiol*, $(CH_3CO.OCH_2)_2:C.CH_3.NO_2$, welches durch Acetylirung von Nitroisobutylglycol erhalten wird, siedet bei 158° (20 mm) und schmilzt bei 27 bis 28°. Durch Reduction mit Aluminiumamalgam und darauf folgende Oxydation (10 g Acetylverbindung, 5 g Kaliumpyrochromat, 6 g concentrirte Schwefelsäure, 300 ccm Wasser) erhält man *Diacetylnitrosoisobutylglycol*, $(CH_3.CO.OCH_2)_2:(CH_3).C.NO$, das bei 53° (corr.) schmilzt und in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwieriger, in Wasser kaum löslich ist. *Btz.*

Oscar Piloty. Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen[2]). — Läfst man Brom auf Acetoxim einwirken, so erhält man einen blau gefärbten Körper von der Formel



$$(CH_3)_2C<^{NO}_{Br},$$

das *Brom-2-nitroso-2-propan*. Durch Auffindung dieses Körpers wird die früher beschriebene Reaction zwischen Brom und Dioxyacetoxim[3]) erklärt. Die Verbindung ist für die Entscheidung der Constitution der Pseudonitrole von grofsem Interesse, insofern sie in allen ihren Eigenschaften mit diesen sehr weitgehend übereinstimmt, während der isomere Ester der unterbromigen Säure $(CH_3)_2.C{=}NOBr$, obwohl er selbst nicht erhalten worden ist, in Analogie mit dem von Möhlau und Hoffmann[4]) entdeckten Unterchlorigsäureester gänzlich verschiedene Eigenschaften besitzt. Für die Constitution der Pseudonitrole würde demnach die von V. Meyer zuerst befürwortete Formulirung, als wahre Nitrosokörper, als die richtige anzusehen sein. Die Entstehung eines blau gefärbten Oeles aus Acetoxim und Brom hat übrigens bereits R. Scholl[5]) beobachtet, ohne indessen den Körper isoliren zu können. Zur Darstellung fügt man zu 50 g Acetoxim in 500 ccm Wasser 60 g Pyridin und trägt allmählich in die eiskalte Flüssigkeit 100 g Brom ein, bis sich moosgrüne Krystalle abscheiden und sich

[1]) Vgl. Pauwels, Bull. Acad. Belg. 34, 645; JB. f. 1897, S. 1147. — [2]) Ber. 31, 452—457. — [3]) Ber. 30, 3161; JB. f. 1897, S. 1413. — [4]) Ber. 20, 1505; JB. f. 1887, S. 1154. — [5]) Ber. 21, 507; JB. f. 1888, S. 1338.

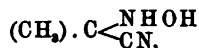
etwas Gas entwickelt. Es scheidet sich ein tiefblaues Oel ab, das im Scheidetrichter abgetrennt, mit Wasser zweimal gewaschen und im Vacuum auf einem auf 30° erwärmten Wasserbade abdestillirt wird. Ausbeute 40 g. Die ultramarinblaue Flüssigkeit von höchst stechendem Geruch erstarrt in fester Kohlensäure und Aether und siedet unter Atmosphärendruck unter beträchtlicher Zersetzung bei etwa 83°; bei 161 mm bei 41,5°, bei 74 mm bei 29°, bei 26 mm bei 12,5°. Bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Flüssigkeit unter Grünfärbung. Unter Abkühlung entfärbt sich die Flüssigkeit unter Zersetzung; es bilden sich zwei Schichten, deren obere in Aether unlösliche, wahrscheinlich bromwasserstoffsaures Acetoxim ist. Mit alkoholischem Ammoniak tritt bald stürmische Zersetzung ein. Anhangsweise wird bemerkt, dafs die früher [1]) beschriebenen Nitrosoverbindungen in festem Zustande das doppelte, in Benzol gelöst das einfache Molekulargewicht besitzen, wie aus Beobachtungen bei Gefrierpunktsbestimmungen in Benzol und einer dem Referenten nicht zulässig erscheinenden Extrapolation auf den festen Zustand zu folgern sei; es ergeben sich zunächst auf die doppelte Molekulargröfse deutende Depressionen, denen mit der Zeit eine auf die einfache Molekulargröfse stimmende constant bleibende Einstellung des Thermometers folgt. *Btz.*

O. Piloty und O. Ruff. Ueber ein Nitrosooctan [2]). — Nach den früheren Versuchen der Verfasser war zu erwarten, dafs sich aus tertiären Nitrokohlenwasserstoffen leicht wahre Nitrosokörper gewinnen lassen würden. In der That gelang es leicht, aus dem von Würtz [3]) dargestellten Diisobutyl durch Nitrirung nach der Vorschrift von Konowalow [4]) das entsprechende Nitroproduct zu erhalten und dieses in der früher [5]) geschilderten Weise in das *Dimethyl-2,5-nitroso-2-hexan*, $(CH_3)_2C.(NO).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, überzuführen. Der Körper besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, wirkt nur im Dampfzustande auf die Schleimhäute ein, ist schneeweifs und schmilzt bei 54° zu einer tiefblauen Flüssigkeit; er verflüchtigt sich unzersetzt für sich allein oder mit Wasserdämpfen. In Aether und Benzol löst sich der Körper leicht, ziemlich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Wasser, gar nicht in Säuren oder Alkalien. *Btz.*

O. Piloty. Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen [6]). (Nitroso- und Nitroisobuttersäurenitril.) — Aus dem von W. v. Miller und

[1]) Ber. 31, 220; JB. f. 1898, S. 889. — [2]) Ber. 31, 457—458. — [3]) Ann. Chem. 96, 365; JB. f. 1855, S. 572. — [4]) Ber. 28, 1852; JB. f. 1895, S. 974. — [5]) Ber. 31, 221; JB. f. 1898, S. 890. — [6]) Ber. 31, 1878—1880.

Plöchl[1]) durch Anlagerung von Blausäure an Acetoxim erhaltenen Nitril der Amidoxylisobuttersäure,



kann man durch geeignete Oxydation in wässeriger Lösung das *Nitrosoisobuttersäurenitril* erhalten, das, an sich schneeweifs, bei 53° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmilzt, leicht flüchtig mit Aether und Wasserdämpfen, schwer löslich in Benzol und Ligroin und leicht löslich in Alkohol ist. Beim höheren Erhitzen, sowie beim Stehen tritt unter Krystallabscheidung Zersetzung ein. Läfst man bei der Darstellung das Oxydationsmittel zu lange einwirken, bis die anfänglich blaue Masse wieder entfärbt ist, so erhält man durch Extrahiren mit Aether und Fractioniren des Aetherextractes im Vacuum eine bei 97° (45 mm) siedende, bei 95° schmelzende, in langen Spiefsen krystallisirende Verbindung, das *Nitroisobuttersäurenitril.* Durch Verseifung des Nitrils gewinnt man eine bei 110 bis 112° schmelzende, prächtig krystallisirende Substanz, die noch nicht näher untersucht ist. Diese Versuche bestätigen die Regel, dafs tertiär gebundenes Amidoxyl oder tertiäre Nitrogruppen leicht in Nitrosogruppen überführbar sind[2]). *Btz.*

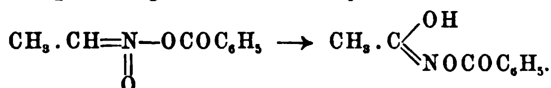
R. A. Worstall. Directe Nitrirung der Paraffine I[3]). — Wie bisher angenommen, werden bei der Nitrirung von Kohlenwasserstoffgemengen nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Naphtene nitrirt, während die aliphatischen Kohlenwasserstoffe entweder gar nicht angegriffen oder gänzlich verbrannt werden. Konowalow[4]) ist der einzige, der durch Nitrirung aliphatischer Kohlenwasserstoffe im geschlossenen Rohr secundäre und tertiäre Nitroverbindungen erhalten hat. Durch Vorversuche wurde zunächst festgestellt, dafs beim Kochen von Petroleumdestillaten, welche verschiedene Kohlenwasserstoffe enthielten, mit Salpetersäure keine Grenze in der Einwirkung der Säure beobachtet werden konnte, woraus zu schliefsen ist, dafs auch die aliphatischen Kohlenwasserstoffe nitrirt werden. Die Beobachtung ist insofern von Wichtigkeit, als die partielle Nitrirung zur Reinigung von Petroleumdestillaten seit langem verwendet wird. *Normal Hexan* aus pennsylvanischem Petroleum lieferte nach mehrtägiger

---

[1]) Ber. 25, 2070; JB. f. 1892, S. 1163; 26, 1552; JB. f. 1893, S. 940. — [2]) Vgl. Harries u. Jablonsky, Ber. 31, 549, 1371; Harries u. Röder, Ber. 31, 1809. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 202—217. — [4]) Compt. rend. 114, 26; JB. f. 1892, S. 1081.

Behandlung mit immer erneuter rauchender Salpetersäure ($d = 1,42$) oder Salpeter-Schwefelsäure ein Gemisch von Mononitro- und Dinitroproduct in einer Ausbeute von 60 Proc. Bei der Fractionirung der Producte wird das Dinitrohexan zerstört. Das *Mononitrohexan*, $C_6H_{13}NO_2$, siedet bei 180 bis 183° und wird durch Ueberführen in das rothe nitrolsaure Salz als primärer Nitrokörper erkannt. Durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht *Hexylamin*, das durch das *platinchlorwasserstoffsaure* Salz charakterisirt wird. Nitrohexan ist ein hellgelbes Oel von esterartigem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln und in alkoholischem Alkali mit rother Farbe. *Dinitrohexan*, dem in Analogie mit Dinitroheptan und Dinitrooctan die Formel $CH_3(CH_2)_4CH(NO_2)_2$ zukommt, scheidet sich gelegentlich in einer mittleren Schicht zwischen Säure und Oel beim Nitriren aus. Es besitzt hellgelbe Farbe, ist schwerer als Wasser und löst sich in alkoholischen Alkalien mit intensiv rother Farbe. Auf diese Eigenschaft des Dinitrohexans und seiner Homologen ist das Auftreten einer rothen Färbung zurückzuführen, die beim Behandeln von partiell nitrirtem Petroleum mit Alkalien beobachtet wird. *Nitroheptan*, $C_7H_{15}NO_2$, aus *normal Heptan* gewonnen, siedet bei 193 bis 196°, erweist sich ebenfalls als primäre Nitroverbindung und liefert durch das *Chloroplatinat* charakterisirtes *Heptylamin*. In seinen Eigenschaften steht es dem Nitrohexan sehr nahe. *Dinitroheptan* wird leichter als das Dinitrohexan gebildet; besonders tritt es als mittlere Schicht in beträchtlicher Menge bei der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure auf. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin und Ammoniak, wodurch nachgewiesen wird, dafs eine Verbindung der Formel $CH_3(CH_2)_5CH(NO_2)_2$ vorliegt. Durch Nitrirung von *normalem Octan* gelangt man bei Anwendung einer Salpetersäure ($d = 1,42$) und 18- bis 20 stündiger Dauer der Einwirkung in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. zu dem Gemisch der Nitrokörper. *Nitrooctan* siedet bei 205 bis 210° unter theilweiser Zersetzung, liefert die Nitrolsäurereaction und *Octylamin*. *Dinitrooctan* entsteht als mittlere Schicht bei der Nitrirung mit Salpeter-Schwefelsäure; seine Constitution als $CH_3.(CH_2)_6CH(NO_2)_2$ wird, wie bei Dinitroheptan, durch Reduction nachgewiesen. Es gleicht in allen seinen Eigenschaften seinen niederen Homologen. Aufser der Nitrirung findet beim Erwärmen der Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure noch die Bildung von Kohlendioxyd, Essigsäure, Bernsteinsäure und, wie früher noch nicht beobachtet, *Oxalsäure* statt. *Btz.*

Lander W. Jones. Ueber Salze der Nitroparaffine und acetylirte Derivate des Hydroxylamins [1]). — Die folgenden Untersuchungen wurden im Anschlusse an die Arbeiten von Nef [2]) über die Constitution der Nitroparaffine ausgeführt. 1. *Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumisonitroäthan und Natriumisonitromethan.* Läſst man auf 17,5 g fein gepulverten, in absolutem Aether suspendirten Natriumsalzes des Nitroäthans 25 g Benzoylchlorid unter Kühlung portionsweise einwirken, so erhält man neben einem unlöslichen Rückstand anorganischer Salze durch Abdestilliren des bis 85° (130 mm) flüchtigen Theiles etwas Nitroäthan und als Destillationsrückstand ein Oel. Schüttelt man die ätherische Lösung des Oeles nach einander mit einer Lösung von Natriumcarbonat und 10 Proc. Natriumhydroxyd, so erhält man nach dem Ansäuern des ersten Auszuges neben etwas Benzoësäure den *Benzoylester der Acethydroxamsäure*, $CH_3.CONH.OCOC_6H_5$, vom Schmelzp. 98 bis 99°. Daneben tritt eine niedriger (69 bis 70°) schmelzende Modification auf, die sich allmählich in die erste umlagert und vielleicht die Constitution $CH_3.C(OH):N.OCOC_6H_5$ besitzt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, weniger in Chloroform und Aether, sowie in kaltem Wasser und fast unlöslich in Ligroin und Benzol. Durch kochendes Wasser oder schneller durch Alkali wird er in Benzoësäure und Acethydroxamsäure zerlegt. Die Entstehung des Körpers erklärt sich durch die Umlagerung des primär gebildeten Benzoylisonitroäthans:

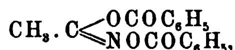


$$CH_3.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}{-}OCOC_6H_5 \longrightarrow CH_3.C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NOCOC_6H_5.\end{matrix}$$

Das *Natriumsalz* wird aus der ätherischen Lösung der Säure mittelst Natriumäthylat erhalten, ist leicht löslich in Wasser und läſst sich in das *Silbersalz* überführen. Die Identität des beschriebenen Körpers mit dem Benzoylester der Acethydroxamsäure wurde durch analytischen und krystallographischen Vergleich mit dem aus Benzoylchlorid und Acethydroxamsäure direct erhaltenen Körper bewiesen. — Der in Natriumhydroxyd lösliche, intensiv roth gefärbte Antheil bestand aus etwas Benzoësäure, dem *Benzoylester der Benzhydroxamsäure* und Spuren von Benzoylester der Acethydroxamsäure und Aethylnitrolsäure. Der *Benzoylester der Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5.CONHOCOC_6H_5$, wurde durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung des

[1]) Amer. Chem. J. 20, 1—57. — [2]) Ann. Chem. 280, 263; JB. f. 1894, S. 764.

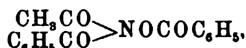
Rückstandes und Umkrystallisiren des Niederschlages als ein in feinen Nadeln krystallisirender, bei 158 bis 159° schmelzender Körper isolirt. Die Bildung der angeführten Stoffe erklärt sich durch Einwirkung von Alkali auf den neutralen Theil des Oeles, welcher weder durch Bicarbonat noch durch Natriumhydroxyd aus der ätherischen Lösung extrahirt war. Der neutrale Theil lieferte bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure Benzoësäure und Essigsäure, die Analysen stimmten auf die Formel $(CH_3CO)(C_6H_5CO)_2ON$, durch Behandeln mit alkoholischem Kali entstand der Benzoylester der Benzhydroxamsäure, der Benzoylester der Acethydroxamsäure, Benzoësäure und Aethylbenzoat. Dieses Verhalten kann nur so erklärt werden, dafs im ursprünglichen neutralen Oel der *Benzoylester der Benzoylacethydroxamsäure*,



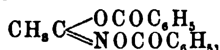
und *α-Benzoyl-β-acetylbenzoylhydroxylamin*,



vorhanden sind. Die Entstehung des ersten Körpers aus dem zweiten wird durch Abspaltung der Acetylgruppe durch alkoholisches Kali erklärt. Dafs diese Annahme statthaft ist, zeigt die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylesters der Acethydroxamsäure, bei welcher *α-Benzoyl-β-acetylbenzoylhydroxylamin*,

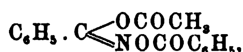


gebildet wird. Dieser Körper schmilzt bei 68 bis 69°, ist unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether, völlig löslich in siedendem Ligroin, wenig löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. Durch alkoholisches Kali wird er in den Benzoylester der Benzhydroxamsäure, $C_6H_5.CO.NHOCOC_6H_5$, und Essigsäure gespalten, aber keine Spur des Benzoylesters der Acethydroxamsäure gebildet. Neben diesem durch sein Verhalten gegen alkoholisches Kali charakterisirten α-Benzoyl-β-acetylbenzoylhydroxylamin entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylesters der Acethydroxamsäure der *Benzoylester der Benzoylacethydroxamsäure*,



welcher durch sein abweichendes Verhalten gegen alkoholisches Kali (Aufspaltung in Benzoësäure und den Benzoyläther der Acethydroxamsäure) erkannt wird. Das gleichzeitige Auftreten der

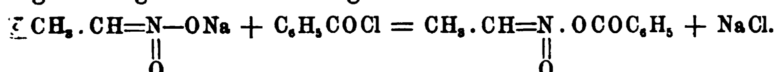
beiden isomeren Ester bei der Reaction von Benzoylchlorid auf Natriumacethydroxamsäureester wird dadurch erklärt, dafs im ersten Falle ein glatter Ersatz des Natriums durch Benzoyl, im zweiten Falle eine vorherige Anlagerung von Benzoylchlorid und darauf folgende Abspaltung von Natriumchlorid statt hat. Zur Prüfung dieser Annahme liefs man Acetylchlorid auf das Kaliumsalz des Benzoylesters der Benzhydroxamsäure einwirken und erhielt neben dem durch Schmelzpunkt, Verhalten gegen alkoholisches Kali, sowie krystallographische Messungen als solches erkannten α-Benzoyl-β-acetylbenzoylhydroxylamin durch Ersatz des Metalles durch die Acetylgruppe den *Benzoylester der Acetylbenzhydroxamsäure*,



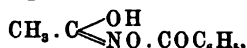
welcher in nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 84 bis 85° krystallisirt und löslich in Aether und Alkohol ist; er löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Ligroin, nicht in Wasser. Durch diese Untersuchung ist gezeigt, dafs Hydroxylaminderivate vom Typus



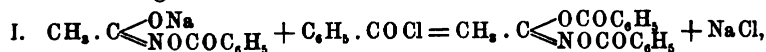
existenzfähig sind. Die Zusammenfassung der bisherigen Resultate ergiebt folgende Formulirung des betrachteten Reactionsverlaufs:

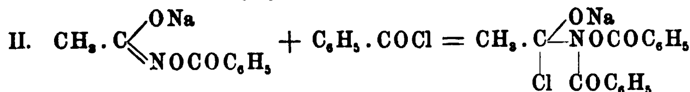


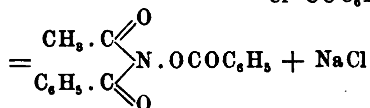
Das Reactionsproduct lagert sich sofort um in:



das als stärkere Säure aus dem noch vorhandenen Natriumsalze Nitroäthan in Freiheit setzt. Das so entstandene Natriumsalz des Benzoylesters der Acethydroxamsäure reagirt nun nach folgenden zwei Gleichungen:

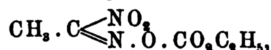






unter Bildung von *Dibenzoylacethydroximsäure* (I) und *α-Benzoyl-β-acetylbenzoylhydroxylamin* (II). Die Einwirkung von Chlorkohlen-

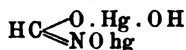
säureester auf Natriumisonitroäthan lieferte keine fafsbaren Resultate. Der *Carboxäthylester der Acethydroxamsäure*, $CH_3.CO.NH.OCO_2C_2H_5$, wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das Kaliumsalz der Acethydroxamsäure erhalten. Aus Aether und Ligroin krystallisirt er in langen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 71 bis 72°; er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Wasser, löslich in Benzol und Chloroform, nahezu unlöslich in Ligroin. Die Eisenchloridreaction tritt nur langsam ein. Entsprechend wird der *Carboxäthylester der Aethylnitrolsäure*,



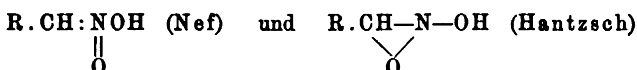
$$CH_3.C\begin{smallmatrix}NO_2\\N.O.CO_2C_2H_5\end{smallmatrix},$$

aus der Aethylnitrolsäure gewonnen. Gelbes Oel vom Siedep. 143 bis 144° (17 mm). Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumisonitromethan liefert ein neutrales Oel, das beim Behandeln mit alkoholischem Kali Benzoësäure, Aethylbenzoat und den *Benzoylester der Formhydroxamsäure* liefert und demgemäfs möglicher Weise den *Benzoylester der Benzoylformhydroxamsäure* enthält. Synthetisch wurde die *Formhydroxamsäure*, $HCO.NHOH$, erhalten, indem 30 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm kochendem Methylalkohol gelöst und in die warme Lösung ein aus 9,9 g Natrium bereitetes Natriummethylat eingetragen wurde. Nach Entfernen des Natriumchlorids und zweier Drittel des Alkohols wird die kalte Lösung mit 31 g Ameisenester gemischt und zur Krystallisation gebracht. Die erhaltene Säure schmilzt, aus Essigsäure umkrystallisirt, bei 81 bis 82°, ist unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Der Körper giebt deutlich die Eisenchloridreaction, ist relativ beständig und nicht hygroskopisch. Oberhalb des Schmelzpunktes zerfällt er unter Explosion vermuthlich in Kohlenoxyd und Hydroxylamin. Es wird ein *Natriumsalz* beschrieben und ein *Kupfer-*, *Blei-* und *Quecksilbersalz* erwähnt. Durch Behandeln des Natriumsalzes mit Benzoylchlorid erhält man den bei 76,5 bis 77,5° schmelzenden *Benzoylester der Formhydroxamsäure*, $HCO.NH.OCOC_6H_5$, der leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroin und in Wasser ist und sich mit dem aus Nitromethan erhaltenen Körper als identisch erweist. Als Nebenproduct entsteht der *Benzoylester der Benzoylformhydroximsäure*, $H.C(OCOC_6H_5):NOCOC_6H_5$, der aus Aether und Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 111° krystallisirt. Durch Mischen von Natriumisonitromethan mit Mercurichlorid erhält man einen *weifsen Niederschlag*, der nach zwei Tagen *gelb* wird und der nach Analyse und seinem Verhalten —

das Salz wird durch verdünnte Salzsäure in *Mercurifulminat* übergeführt — der Formel

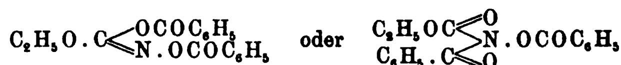


entspricht. Bezüglich der Formeln der Nitroparaffine:



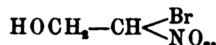
wird der ersteren der Vorzug gegeben. II. *Carbäthoxyhydroxamsäuren* (Oxyurethane) *und ihre Alkyl- und Acylderivate. Carbäthoxyhydroxamsäure*, $C_2H_5O.CONHOH$, wurde durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Chlorkohlensäureester bei Anwesenheit von Natriumcarbonat in ätherischer Lösung gewonnen. Dicke, farblose, sehr wasserlösliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen unter Zersetzung Urethan liefert. Das *Natriumsalz* bildet ein krystallinisches Pulver und explodirt bei 110°. Der *Methylester* wird aus dem Kaliumsalze durch Jodmethyl erhalten und siedet bei 186 bis 188°. In reinem Zustande tritt mit Eisenchlorid keine Reaction ein. Durch concentrirte Salzsäure wird der Ester zu *α-Methylhydroxylaminhydrochlorid* zerlegt. Neben dem Ester entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl noch *α-Methyl-β-methylcarbäthoxyhydroxylamin*, $C_2H_5OCON(CH_3)OCH_3$ — Siedep. 150 bis 155° —, das mit concentrirter Salzsäure *α-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid* liefert. Dieser Körper schmilzt, aus siedendem Chloroform umkrystallisirt, bei 115 bis 116°, ist nicht hygroskopisch und reducirt weder Silbernitrat noch Fehling'sche Lösung. Auf dem Wasserbade verflüchtigt er sich bereits beträchtlich. Das *Chloroplatinat*, $(CH_3.NH.OCH_3)_2H_2PtCl_6$, schmilzt bei 180°; das aus dem salzsauren Salze durch Kalilauge freigemachte *α-Dimethylhydroxylamin*, $H(CH_3)NOCH_3$, siedet bei 42,2 bis 42,6° und riecht süfslich. Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Salze der Carbäthoxyhydroxamsäure entsteht der *Aethylester der Carbäthoxyhydroxamsäure*, $C_2H_5OCONHOC_2H_5$, als ein bei 195 bis 196° (17 mm) siedendes Oel. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure entsteht unter anderen *α-Aethylhydroxylaminhydrochlorid*, $C_2H_5ONH_2HCl$, das bei 127 bis 128° schmilzt. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aethylester der Carbäthoxyhydroxamsäure wurde *α-Aethyl-β-äthylcarbäthoxyhydroxylamin*, $C_2H_5O.CO.N(C_2H_5)OC_2H_5$, vom Siedep. 160 bis 180° in unreiner Form statt des erwarteten Esters des Kohlensäureoxims vom Typus $RON{=}C{=}O$ erhalten. Die Natur des erhaltenen Körpers wurde durch Zersetzung mittelst concentrirter Salzsäure aufgeklärt, welche

α-Diäthylhydroxylaminhydrochlorid lieferte. Der *Benzylester der Carbäthoxyhydroxamsäure*, $C_2H_5OCONHOCH_2C_6H_5$, wird aus Benzylchlorid und den Salzen der Säure gewonnen. Farbloses Oel vom Siedep. 171 bis 172°. Aus seinen Lösungen in Alkali wird der Ester durch Säuren unverändert wieder gefällt. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* wird beschrieben. Durch concentrirte Salzsäure wird dieser Körper in *α-Benzylhydroxylaminhydrochlorid* übergeführt, das durch das mit Kaliumcyanat entstehende, bei 138° schmelzende *Harnstoffderivat*, $CO(NHOC_7H_7)NH_2$, charakterisirt ist. Der *Benzoylester der Carbäthoxyhydroxamsäure*, $C_2H_5.O.CO.NHOCOC_6H_5$, Krystalle vom Schmelzp. 38 bis 39°, entsteht aus Benzoylchlorid und den entsprechenden Salzen. Das Natriumsalz dieses Esters liefert in ätherischer Suspension mit Benzoylchlorid das *Dibenzoylderivat der Carbäthoxyhydroxamsäure* vom Schmelzp. 72 bis 73°. Für diesen Körper kommen die Formeln



in Betracht. *Btz.*

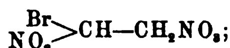
Joseph Maas. Untersuchungen über nitrirte Alkohole. Ueber Derivate des Bromnitromethans [1]. — Bromnitromethan wurde dargestellt nach der Methode von Tscherniak [2]) durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan. Siedep. 147 bis 149°. Nach Louis Henry [3]) vermögen Nitroparaffine mit soviel Molekeln Aldehyd zu reagiren, wie das die NO_2-Gruppe tragende Kohlenstoffatom Wasserstoffatome gebunden hat. In Folge des Einflusses des Bromatoms im Bromnitromethan wird die Reaction gemäßsigt. I. *Condensation von Bromnitromethan mit Formaldehyd.* 7½ g einer 40 proc. Formaldehydlösung reagiren mit 14 g Bromnitromethan bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat unter Bildung von *Bromnitroäthanol*,



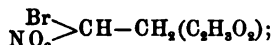
Siedep. 147 bis 148° (45 mm). Bei der Destillation hinterbleibt eine geringe Menge Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Es ist das Condensationsproduct mit 2 Mol. Formaldehyd. Bromnitroäthanol ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt die Dichte $d = 1{,}52952$. Die alkoholische Natur dieses Körpers wurde durch seine Reactionen mit Salpeter-

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 294—312; Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 384—398. — [2]) JB. f. 1897, S. 1132. — [3]) JB. f. 1897, S. 1145 ff.

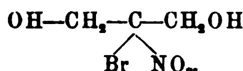
säure und Essigsäureanhydrid klargelegt. Mit Salpetersäure bildet er das *Nitrat*



mit *Essigsäureanhydrid* das Acetat,



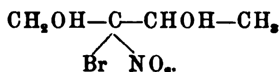
Siedep. 138 bis 142° (50 mm), Dichte $d = 1{,}958$ (11°). — Durch Einwirkung von 2 Mol. Formaldehyd auf Nitrobrommethan entsteht *2,2-Nitrobromtrimethylenglycol*,



Schmelzp. 106 bis 107°. Auf die Beziehungen dieses Körpers zum Glycerin hat schon Henry aufmerksam gemacht. II. *Condensation von Bromnitromethan mit Acetaldehyd.* Die Reaction mit Acetaldehyd ist ganz analog der mit Formaldehyd, nur bildet sich nicht das Di-, sondern nur das Monoderivat: *Nitrobromisopropylalkohol*, $CH_3CH(OH)-CHBr-NO_2$, farblose Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, Dichte $d = 1{,}899$ (10°). Siedep. 149 bis 150° (42 mm); Refractionsindex = 1,51728 bei gewöhnlicher Temperatur. An Derivaten wurden dargestellt: Das *Nitrat*, $CH_3CH(NO_3)-CHBr(NO_2)$, unlöslich in Wasser, Dichte $d = 2{,}134$ (10°); das *Acetat*,



Siedep. 139 bis 141° (48 mm); Dichte $d = 1{,}82$ (11°). — Acetaldehyd giebt mit Nitrobromäthanol *2,2-Nitrobrombutandiol-(1,3)*,



Dasselbe entsteht auch aus Formaldehyd und Nitrobromisopropylalkohol, Schmelzp. 94 bis 96°. — Bromnitromethan reagirt auch mit dem Additionsproduct von Piperidin und Formaldehyd unter Bildung eines *Körpers*: $Br(NO_2)CH-[CH_2-N(C_5H_{10})]$ oder $Br(NO_2)C-(CH_2NC_5H_{10})_2$. Schmelzp. 49 bis 51°. *Btz.*

Roland Scholl und M. Brenneisen. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin[1]). — Bei dem Versuche, durch Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin zum Dibromnitroacetonitril zu gelangen, ergab sich, dafs durch einen ganz unerwarteten Reactionsverlauf *symmetrisches Tetranitroäthankalium*,

[1]) Ber. 31, 642—653.

$C(NO_2)_2K.C(NO)_2K$, gebildet wurde, das durch Einwirkung von Brom in *Tribromtrinitroäthan*, $C(NO_2)_2Br.CNO_2Br_2$, übergeht. Die Constitution dieses Körpers ergab sich 1. durch Spaltung mittelst concentrirter Kalilauge in Monobromdinitromethankalium und ein nach Brompikrin riechendes Oel; 2. durch Spaltung mit Kaliumcarbonat in ähnlicher Weise mit dem Unterschiede, dafs durch Aneinanderlagerung der primär abgespaltenen Reste — $C(NO_2)_2Br$ — und Abspaltung von Brom wieder symmetrisches Tetranitrodikaliumäthan gebildet wird; 3. durch Erhitzung unter vermindertem Druck, wodurch Brom, Stickstoffdioxyd, Dibromdinitroäthan, das bisher unbekannte *Tribromnitroäthylen* und ein Körper vom Schmelzp. 45° (Dibromdinitroäthylen?) entstanden. Was die Entstehung des Tetranitroäthankaliums aus Brompikrin und Cyankalium anbetrifft, so wird dieses nicht, wie zuerst vermuthet wurde, aus einer Verunreinigung des Brompikrins, sondern vermuthlich durch folgende Reactionsfolge gebildet: 1. $2C(NO_2)Br_3 + KCN = KBr + BrCN + C(NO_2)Br_2.C(NO_2)Br_2$. Das so gebildete Tetrabromdinitroäthan wird durch Kaliumnitrit, das durch eine Nebenreaction aus Brompikrin und Cyankalium entstanden zu denken ist, in Dibromtetranitroäthan übergeführt: 2. $C(NO_2)_2Br_2.C(NO_2)Br_2 + 2KNO_2 = 2KBr + C(NO_2)_2Br.C(NO_2)_2Br$. Dieser Körper geht durch Kaliumcyanid oder Nitrit in das Kaliumsalz über. *Symmetrisches Tetranitroäthankalium*, $C(NO_2)_2K.C(NO_2)_2K$, scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab, wenn man einer Lösung von 47,5 g Cyankalium in 118 g Wasser unter Kühlung und Umschütteln eine Lösung von 50 g Brompikrin in 1 Liter Aethylalkohol zufügt. Das Krystallpulver wird mit Alkohol und Aether gewaschen und aus heifsem Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle sind gelb, glänzend, prismatisch und zeigen bisweilen Dichroismus; sie unterscheiden sich von dem Dinitromethankalium, welches ganz ähnliche Analysenzahlen liefert, durch die dunklere Gelbfärbung, den Dichroismus, die Unlöslichkeit in Eisessig und die Verpuffungstemperatur von 270 bis 275°, sowie durch das Verhalten der angesäuerten Lösung gegen Phenylhydrazin, wobei ein bei 150° schmelzender *Niederschlag* entsteht. *Silbersalz*, $C(NO_2)_2Ag.C(NO_2)_2Ag$, gelbrother Niederschlag. *Tribromtrinitroäthan*, $C(NO_2)_2Br.C(NO_2)Br_2$, wird erhalten, wenn 9 g des soeben beschriebenen Kaliumsalzes allmählich in eine Mischung von 50 g Wasser und 30,6 g Brom unter Eiskühlung eingetragen werden und das Reactionsgemisch 24 Stunden in der Kälte stehen bleibt. Durch Auflösen in Aether und Fällen mit tiefsiedendem Ligroin gereinigt, bildet der Körper ein weifses

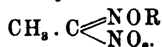
Krystallpulver, das bei 120° sintert und bei 124 bis 125° schmilzt, aber bereits bei 100° Brom abgiebt. Es ist schwer löslich oder unlöslich in Wasser, Ligroin, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Aether und Aceton. Durch Wasser und andere Lösungsmittel wird es in der Hitze zersetzt. Gegen rauchende Salpetersäure ist der Körper sehr beständig. Durch Erwärmen der Substanz bei 50 mm Druck wurde unter Entwickelung rother Dämpfe als Destillat ein Oel erhalten, das sich durch Fractioniren im Vacuum in das bei 78 bis 80° (19 mm) siedende und bei 4 bis 5° schmelzende *Dibromdinitromethan*, $C(NO_2)_2Br_2$, welches sich durch das bei 158° explodirende *Monobromdinitromethankalium* identificiren liefs, und das bei 108 bis 110° (19 mm) siedende *Tribromnitroäthylen*, $C(NO_2)Br:CBr_2$, zerlegen liefs. Dieser Körper bildet ein schweres Oel, das durch Bromaddition im Einschmelzrohr bei 100° in einen bei 147° schmelzenden Körper, vermuthlich das *Pentabromnitroäthan*, übergeht. Aufser diesen Fractionen konnte in geringer Menge ein bei 45° schmelzender Körper (*symmetrisches Dibromdinitroäthylen?*) isolirt werden, der aufser in Ligroin in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Durch Einwirkung von Kalilauge auf Tribromdinitroäthan erhält man das bei 155° explodirende *Monobromdinitromethankalium*, das durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wird; mit Kaliumarsenit reducirt, resultirt *Dinitromethankalium*, das bei 205° explodirt. Durch Einwirkung ganz concentrirter Kaliumcarbonatlösung auf Tribromtrinitroäthan erhält man das *symmetrische Tetranitroäthankalium*, das durch sein Aussehen, seinen Explosionspunkt bei 267° und die Ueberführung in das Tribromtrinitroäthan als solches erkannt wurde. *Btz.*

Roland Scholl und M. Brenneisen. Ueber einen Begleiter des Brompikrins [1]). — Schüttelt man 10 g rohes, aus Pikrinsäure durch Destillation mit Bromkalklösung gewonnenes Brompikrin mit 50 g 50 proc. Kalilauge unter Eiskühlung und neutralisirt nach viertelstündigem Stehen in Eiswasser mit Kohlensäure, so scheidet sich ein Salz ab, das als *Bromdinitromethankalium* identificirt wurde und seine Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach dem das Brompikrin begleitenden *Dibromdinitromethan* verdankt. Dieser Körper kann durch Einwirkung von Brompikrin auf das bei der Darstellung entstandene Calciumnitrit gebildet sein. *Btz.*

---

[1]) Ber. 31, 654—655.

Otto Graul und A. Hantzsch. Ueber isomere Salze aus Aethylnitrolsäure [1]). — Die von V. Meyer [2]) entdeckten Nitrolsäuren, speciell die Aethylnitrolsäure, lieferte folgende Derivate: 1. *Rothgefärbte Salze (erythronitrolsaure Salze)* von der Formel $C_2H_3N_2O_3Me$. Diese lagern sich spontan um in 2. *farblose oder leukonitrolsaure Salze*, ebenfalls von der Formel $C_2H_3N_2O_3Me$. Diese Umwandlung ist nicht reversibel; auch ist die den leukonitrolsauren Salzen zu Grunde liegende Säure nicht zu fassen. 3. *Farblose äufserst labile Salze*, welche directer Untersuchung unzugänglich waren. 4. *Intensiv gelb gefärbte saure Salze* von der Formel $C_2H_3N_2O_3Me + C_2H_4N_2O_3$. 5. *Ungefärbte Ester*, sowie ein *Benzoylderivat*; diese Körper wurden aus den rothen Silbersalzen gewonnen und konnten wieder zu rothen Salzen verseift werden. Beide isomere Salzarten lieferten bei der Spaltung in saurer Lösung die gleichen Producte: $C_2H_3N_2O_3K + HCl + 2H_2O = KCl + HNO_2 + NH_2OH + CH_3.COOH$. Bei der Spaltung in alkalischer Lösung, sowie bei der Reduction verhalten sich die rothen und die weifsen Salze insofern verschieden, als die ersten Essigsäure neben *Azaurolsäure*, die zweiten Aldehyd und keine Azaurolsäure liefern. Bei der Bromirung bilden die rothen Salze wahrscheinlich ein *monomolekulares Nitronitrosobromid*, die weifsen Salze dagegen ein *dimolekulares Nitronitrosobromid*, $(CH_3.CBr.NO_2.NO)_2$. — *Constitution der Nitrolsäure und ihrer isomeren Salze.* Die V. Meyer'sche Constitutionsformel für freie Aethylnitrolsäure als Nitroxim, $CH_3.C(NO_2):NOH$, wird gestützt durch die Analogie mit dem ebenfalls farblosen Chloroxim, $CH_3CCl:NOH$ [3]), sowie durch ihre geringe Leitfähigkeit. Den rothen Salzen mufs sowohl wegen ihrer Farbe, als auch wegen des sehr geringen Grades ihrer Hydrolyse eine andere stärkere Säure zu Grunde liegen. Eine weitere abweichende Constitution mufs das Anion der Leukosalze besitzen, und zwar mufs sich die Isomerie auf die Gruppe CN_2O_3 beschränken. Für Annahme von Stereoisomerie liegt kein Grund vor. Als wahres Salz der Nitrolsäure wird das als drittes erwähnte äufserst labile bezeichnet. Von diesem Typus leiten sich ebenfalls die Ester und das Benzoylderivat ab: Nitroisonitrosokörper,



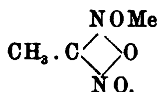
Den leukonitrolsauren Salzen kommt die Formel:



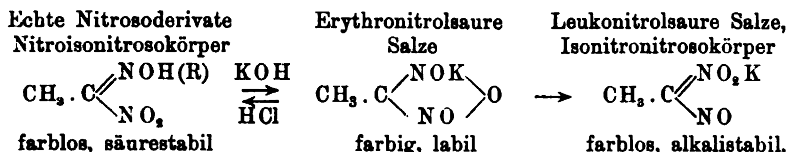
---

[1]) Ber. 31, 2854—2879. — [2]) Ann. Chem. 175, 88; 180, 170; JB. f. 1875, S. 251; f. 1876, S. 323. — [3]) Werner, Ber. 28, 1280; JB. f. 1895, S. 980.

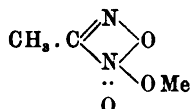
als Isonitronitrosokörper zu. Für die Constitution der rothen Salze, als Zwischenproducten, ist die folgende Formel anzunehmen:



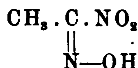
Die Umlagerungen werden durch folgendes Schema versinnbildlicht:



Von den verschiedenen für die erythronitrolsauren Salze in Betracht kommenden Structurformeln wird die folgende bevorzugt:



Während für die Aethylnitrolsäuren die Configuration

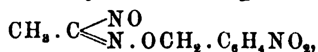


bezeichnend sein dürfte, kann die „Anti"-Formel für die *Isonitrolsäure* Kisel's [1]) in Betracht kommen. *Experimentelles.* Die *Stärke der Aethylnitrolsäure* wurde durch kryoskopische Messungen in wässeriger Lösung, sowie durch Leitfähigkeitsbestimmungen ermittelt und als sehr gering, etwa von der Gröfse der Stärke des Acetophenonoxims oder Phenols, befunden. *Erythronitrolsaures Kalium* wird erhalten, wenn man 1 g in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöste reine Aethylnitrolsäure im Kältegemisch mit 0,3 bis 0,4 g in absolutem Alkohol gelösten Kaliums versetzt und die Krystallausscheidung aus der tief dunkelroth gefärbten Flüssigkeit eventuell durch Ueberschichten mit Aether befördert. Die glänzenden, dunkelrothen, spiefsigen oder blätterigen Krystalle sind leicht löslich in gewöhnlichem Alkohol und Wasser, schwer in absolutem Alkohol, sie explodiren bisweilen und sind gegen Sonnenlicht, wie gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich. Die *kryoskopische Bestimmung* ergiebt, dafs ein monomolekulares, in zwei Ionen zerfallenes Salz vorliegt. Die *Leitfähigkeitsbestimmung* zeigt, dafs nur in Verdünnungen $>$ 128 eine merkliche Hydrolyse

---

[1]) Beilstein, I, 206 (1893).

statt hat. Demnach mufs die zu Grunde liegende Säure nur wenig schwächer als Essigsäure sein, während für die freie Nitrolsäure sich die Affinitätsconstante $K = 0{,}0000013$ bis 0,0000015 berechnet. *Erythronitrolsaures Natrium* wird in entsprechender Weise erhalten. Das *Ammoniumsalz* konnte nicht isolirt werden. Dagegen wird das *Silber-*, *Blei-* und *Quecksilbersalz* beschrieben. Die Existenz eines *Pyridinsalzes* wird aus Leitfähigkeitsmessungen gefolgert. Das *primäre, farblose Kaliumsalz der Aethylnitrolsäure* tritt bei der beschriebenen Darstellung des erythronitrolsauren Kaliums als erstes Reactionsproduct in Gestalt einer farblosen, anscheinend amorphen Fällung auf. Das *gelbe saure nitrolsaure Kalium* wird erhalten, wenn man die kalt gesättigte alkoholische Lösung von 1 g Nitrolsäure mit einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 0,2 g Kalium in Alkohol versetzt. Die citronengelben, glänzenden Krystallblätter dieses Salzes sind höchst unbeständig und liefern beim Umkrystallisiren etwa gleiche Mengen des gelben und des rothen Salzes. Die *kryoskopische Untersuchung* sowie die *Leitfähigkeitsmessung* ergab, dafs das Salz in wässeriger Lösung in 1 Mol. nicht dissociirbare freie Nitrolsäure und 1 Mol. des in zwei Ionen dissociirten Erythrosalzes gespalten ist. *Saures nitrolsaures Ammonium* schmilzt bei 78°. — Beim Stehen im Exsiccator unter Belichtung oder schneller bei 55 bis 60° im Thermostaten geht das rothe Salz ohne nennenswerthen Gewichtsverlust in das farblose, amorphe, wenig explosible *leukonitrolsaure Kalium* über, das die gleichen *kryoskopischen Daten*, wie das Erythrosalz, liefert, woraus folgt, dafs ein isomeres und kein polymeres Salz vorliegt. *Leukonitrolsaures Silber* kann sowohl aus dem Erythrosalz, wie aus dem leukonitrolsauren Kalium erhalten werden. Durch längeres Verweilen der alkoholischen oder wässerigen Lösungen der Leukosalze bei 60° tritt weitergehende Zersetzung bis zu den Nitriten ein. Das freie Nitrosoisonitroäthan konnte aus seinen Salzen durch Ansäuern nicht erhalten werden. Bezüglich der Spaltung der Salze sei auf das im allgemeinen Theil Gesagte verwiesen. Durch Esterificirung des erythronitrolsauren Silbers mit Jodalkyl konnten nur Oele erhalten werden. Krystallinisch war der *äthylnitrolsaure p-Nitrobenzyläther*,



$$CH_3 . C \begin{matrix} \nearrow NO \\ \searrow N . OCH_2 . C_6H_4NO_2, \end{matrix}$$

dessen Schmelzpunkt bei 72 bis 73° liegt. Die durch Esterificirung des leukonitrolsauren Silbers erhaltenen Oele unterschieden sich von diesen Estern dadurch, dafs sie nicht, wie jene, beim Verseifen die rothen Erythrosalze, sondern farblose Leukosalze liefern.

Während eine Einwirkung von Brom auf freie Aethylnitrolsäure nicht stattfindet, gelingt es, durch Bromiren in alkalischer Lösung zu einem dunkelblauen, schweren Oel zu gelangen, das die Schleimhäute aufs Heftigste angreift und, obwohl es sich nicht isoliren liefs, nach den Arbeiten von Piloty [1]) als *Nitronitrosobromäthan* anzusehen ist. Bei Einwirkung von Brom auf leukonitrolsaures Kalium entsteht ein orangegelber, flockiger Niederschlag, der anscheinend völlig amorph und in Wasser und organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Er ist als *Bromadditionsproduct des polymeren Nitronitrosobromäthans* zu betrachten und geht unter Bromverlust leicht in diesen Körper über. Das *Monobromid* explodirt bei 164 bis 165°. Die Angaben Kisel's über die Entstehung einer farblose Salze liefernden Isoäthylnitrolsäure konnten nur insofern bestätigt werden, als bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroäthan in alkalischer Lösung eine Säure erhalten wurde, die mit Alkali farblose Salze giebt. Indessen konnten diese nicht isolirt werden. *Btz.*

J. Pauwels. Ueber einige Derivate des primären Nitropropans, $CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$ [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet [3]). *Btz.*

Antoine Shaws. Ueber die Derivate des Nitroisobutans [4]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet [5]). *Btz.*

Louis Henry. Ueber verschiedene aliphatische Nitroverbindungen mit multiplen Functionen [6]). — Verfasser setzt seine Studien über den Zusammenhang verschiedener Functionen und die Flüchtigkeit von Verbindungen fort, die zu gleicher Zeit die Gruppen $\equiv C-NO_2$, $=C=O$ oder $-CN$ enthalten. Es werden studirt: *Nitroaceton*, $CH_3-CO-CH_2NO_2$. Dasselbe wurde erhalten durch Oxydation von Nitroisopropylalkohol, $CH_3.CHOH.CH_2NO_2$, mittelst Chromsäuremischung und ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und bitterem Geschmack. Seine Dichte bei 14° ist 1,070. Siedep. 152° (767 mm). Bei Berührung mit Wasser nimmt die Verbindung den Charakter einer Säure an (röthet blaues Lackmuspapier und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus). Mit Acetylchlorid tritt keine Reaction ein. Verfasser weist auf den Einflufs hin, den die genannten Gruppen in dieser Verbindung ausüben in Bezug auf Geruch, Säurecharakter

---

[1]) Ber. 29, 1559; 30, 1658; JB. f. 1897, S. 1556. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 27—49. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1147 ff. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 50—65. — [5]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1149 f. — [6]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 149—154; Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 1, 399—404.

und Flüchtigkeit. — *Nitrobutyronitril* wurde dargestellt durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbutyronitril; farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und alkalischen Lösungsmitteln. Dichte bei 12° 1,138; Siedep. 160° (33 mm); 236° unter gewöhnlichem Druck. Ueber den Körper werden gleiche Betrachtungen angestellt wie über Nitroaceton. *Btz.*

Alkohole.

Berthelot. Chemische Wirkungen elektrischer Entladungen. Alkohole und Aether in Gegenwart von Stickstoff[1]. — Die Versuche wurden mit folgenden Verbindungen angestellt: Methylalkohol, Aethylalkohol, Normalpropyl- und Isopropylalkohol, Allylalkohol, Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Glycoläther, Dimethyläther, Diäthyläther. Die Ergebnisse sind: 1. Die sämmtlichen untersuchten Alkohole fixiren Stickstoff unter Bildung amidartiger Verbindungen. 2. Diese Fixirung des Stickstoffs ist bei den aliphatischen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ von einem Wasserstoffverlust begleitet, der bei dem Aethyl- und Propylalkohol 2 At., bei dem Methylalkohol nur 1 At. beträgt. 3. Dieser Verlust an Wasserstoff kann mit dem verglichen werden, den die gesättigten Kohlenwasserstoffe unter demselben Einfluſs erleiden. Allylalkohol dagegen verliert keinen Wasserstoff. 4. Die Phenole fixiren ebenfalls Stickstoff, aber je nach ihrer Constitution und ihrer Valenz mit verschiedener Geschwindigkeit und in verschiedener Menge. 5. Die Phenole verlieren hierbei keine beträchtlichen Mengen Wasserstoff, jedenfalls nicht mehr als die Benzolkohlenwasserstoffe, von denen sie abstammen. 6. 1 Mol. der aliphatischen Alkohole fixirt 1 At. Stickstoff für 2 At. Wasserstoff. Unter Berücksichtigung der unter 2. für Methylalkohol angegebenen Thatsachen ergiebt sich, daſs von 2 Mol. Methylalkohol, aber nur von nahezu 1 Mol. Aethyl- und Propylalkohol, 1 At. Stickstoff fixirt wird. Vom Allylalkohol fixiren 3 Mol. 2 At. Stickstoff. 7. Diese Beziehungen können verglichen werden mit der Fixirung des Stickstoffs durch die Kohlenwasserstoffe, von denen die Alkohole deriviren. 8. Bezüglich der Fixirung des Stickstoffs durch isomere Verbindungen wird bemerkt, daſs dieselbe beim n- und i-Propylalkohol die gleiche ist, ebenso wie beim Propylen und Trimethylen. Dagegen zeigen die drei zweiwerthigen Phenole beträchtliche

[1] Compt. rend. **126**, 616—627.

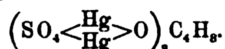
Unterschiede. 9. Es existirt augenscheinlich eine Beziehung zwischen dem Wasserstoffverlust der Kohlenwasserstoffe, sowie der gesättigten Alkohole und der Fixirung des Stickstoffs durch diese Verbindungen. *Kb.*

L. Henry. Ueber die aliphatischen Nitrilalkohole und ihre Derivate. — Verfasser hat in diesem Buche, das im Jahre 1898 im Verlag Hayez in Brüssel erschienen ist, die Ergebnisse seiner eigenen und seiner Schüler Arbeiten über das genannte Thema, welche hauptsächlich in den Compt. rend. und dem Belg. Acad. Bull. zerstreut sind [1]), in übersichtlicher und erschöpfender Weise zusammengestellt. Es ist von besonderem Werth, dafs in dem Buche auch die Arbeiten anderer Autoren berücksichtigt sind. Das Buch, das in der Einleitung die Classification, Darstellung und Nomenclatur der Nitrilalkohole enthält, umfafst weiterhin sieben Abtheilungen. In den ersten fünf Abtheilungen werden der Reihe nach die Nitrilalkohole mit zwei bis acht Kohlenstoffatomen nebst deren Derivaten erörtert. In der sechsten Abtheilung werden die Veränderungen erwähnt, welche die Alkohole und ihre Ester in physikalischer, chemischer und physiologischer Hinsicht erfahren, wenn in ihnen eine CH_3-Gruppe in eine CN-Gruppe umgewandelt wird. In der siebten Abtheilung werden schliefslich die ungesättigten Mononitrile der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}CN$ behandelt. Selbstverständlich finden sich in dem Buche auch zahlreiche Literaturangaben. *Kb.*

G. Denigès. Neue Reaction der tertiären Alkohole und ihrer Ester [2]). — Die vom Verfasser früher mitgetheilte Reaction [3]) der Aethylenkohlenwasserstoffe erlaubt, auch alle diejenigen Substanzen zu charakterisiren, welche diese Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger leicht bilden, so z. B. die quarternären Ammoniumhydrate, die Mono- und Bihalogenderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Besonders leicht lassen sich dadurch die tertiären Alkohole auffinden. Das als Reagens verwendete Mercurisulfat wirkt wasserentziehend und bildet mit dem entstandenen Kohlenwasserstoff eine unlösliche Verbindung. Die Zusammensetzung des Reagens sei hier nochmals angegeben, da l. c. ein Irrthum unterlaufen ist: HgO 50 g, H_2SO_4 200 ccm, H_2O 1000 ccm [4]). Ein bis zwei Tropfen des zu untersuchenden Alkohols werden mit einigen Cubikcenti-

[1]) Vgl. JB. f. 1873, S. 732; f. 1885, S. 623, 630, 1163; f. 1886, S. 34, 534, 537; f. 1889, S. 232, 637, 640; f. 1890, S. 667, 668, 1383, 1525; f. 1894, S. 1170. — [2]) Compt. rend. **126**, 1277—1279; Bull. soc. chim. [3] **19**, 751—754. — [3]) Vgl. das bezügl. Ref. in d. JB., S. 857. — [4]) Die fehlerhafte Angabe (500 g HgO statt 50 g) ist in dem Referat S. 857 bereits richtig gestellt.

metern des Reagens erhitzt, wobei sich alsbald ein mehr oder weniger gelb, zuweilen röthlich gefärbter Niederschlag bildet. Die mit tertiärem Butylalkohol erhaltene Fällung ist schön gelb. Die Zusammensetzung entspricht der Formel



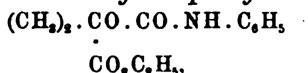
$$\left(SO_4 < {}^{Hg}_{Hg} > O\right)_3 C_4H_8.$$

Der Niederschlag ist identisch mit dem direct aus unsymmetrischem Dimethyläthylen erhaltenen und löst sich wie dieser in Salzsäure unter Entwickelung von Butylen. Erwärmt man den Niederschlag in seiner Mutterlauge länger als zehn Minuten, so verändert er allmählich seine Farbe und geht schliefslich unter Oxydation des Butylenrestes in Mercurosulfat über. Die Reaction des Trimethylcarbinols tritt noch ein beim Erhitzen von 0,0001 g des Alkohols mit 2 ccm des Reagens. Tertiärer Amylalkohol liefert einen hellgelb gefärbten Niederschlag von analoger Zusammensetzung wie diejenige des Quecksilberbutylensulfates. Das Product zersetzt sich aber sehr rasch beim Erwärmen unter Bildung von Mercurosulfat und schliefslich von metallischem Quecksilber. Das verschiedene Verhalten des tertiären Amylalkohols und des Pentals gegen das Reagens kann zur Unterscheidung beider Körper dienen. In der Kälte giebt Pental nämlich nach einer Minute schon eine gelbe Trübung und nach zehn Minuten einen reichlichen Niederschlag, während Amylalkohol nach dieser Zeit kaum eine Trübung veranlafst. In der Wärme bildet sich mit Pental ein Niederschlag, der sein Aussehen nicht verändert, während der mit Amylalkohol hervorgerufene Niederschlag rasch weifs, krystallinisch und schliefslich grau wird. Andere tertiäre Alkohole, mit Ausnahme von denjenigen, welche durch Wasserabspaltung keine Aethylenkohlenwasserstoffe bilden können, wie z. B. Triphenylcarbinol, liefern ähnliche Verbindungen. Primäre und secundäre Alkohole geben nicht die gleiche Reaction, nur Isopropylalkohol anhydrisirt sich genügend leicht unter Bildung von Propylen, das Mercurisulfat fällt, aber die Reaction tritt viel schwerer als bei den tertiären Alkoholen ein. Die Ester der tertiären Alkohole reagiren wie diese selbst mit Mercurisulfat. Sie geben beim Erhitzen mit diesem Reagens unter Abspaltung der Säure gelbe Quecksilberverbindungen, so z. B. Amylnitrit. *Kb.*

E. Lambling. Ueber die Phenylurethane einiger Körper mit tertiär alkoholischer Funktion[1]). — Verfasser berichtet über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige tertiäre Alkohole:

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 776—779.

1. Trimethylcarbinol liefert beim Erhitzen mit der berechneten Menge Phenylisocyanat auf 110° das *Trimethylcarbinolphenylurethan*, $(CH_3)_3CO.CO.NHC_6H_5$, in nahezu theoretischer Ausbeute. Es bildet leichte Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, in Petroläther schwer löslich sind. Schmelzp. 134 bis 135°. 2. Amylenhydrat giebt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 135° neben einer kleinen Menge Kohlensäure das *Amylenhydratphenylurethan*, $(CH_3)_2C_2H_5CO.CO.NHC_6H_5$, das aus Petroläther in feinen Nadeln krystallisirt, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther sehr leicht löslich sind. Schmelzp. 42°. In beiden Reactionen tritt Diphenylharnstoff als Nebenproduct auf. 3. α-Oxyisobuttersäureäthylester und Phenylisocyanat vereinigen sich zu *α-Oxyisobuttersäureäthylesterphenylurethan*,



$(CH_3)_2.CO.CO.NH.C_6H_5$

$CO_2C_2H_5$,

wenn man die Mischung so lange auf 180° erhitzt, bis ein der Flüssigkeit entnommener Tropfen bei der Behandlung mit Petroläther erstarrt. Nach dem Erkalten kann alsdann durch Einimpfen eines Krystalls die Masse zum Erstarren gebracht werden. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther, dem etwas Aether zugefügt ist, erhält man das Urethan in langen, seideartigen Nadeln, die bei 77,5° schmelzen in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich sind. Durch Verseifen der Verbindung mit der theoretischen Menge wässeriger Lauge entsteht das von Tigerstedt[1]) beschriebene Anilid der α-Oxyisobuttersäure, das beim Erkalten der Flüssigkeit ausfällt. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Salzsäure das *α-Oxyisobuttersäurephenylurethan* in kleinen Prismen oder Nadeln aus, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform schwer lösen. Schmelzp. 129°. 4. Beim Erhitzen von 1 Mol. Pinakon mit 2 Mol. Phenylisocyanat auf 150 bis 160° entwickelt sich Kohlensäure, und gleichzeitig destillirt eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit ab, die wahrscheinlich Pinakolin ist. Als Rückstand bleibt neben harzigen Producten Diphenylharnstoff. *Kb.*

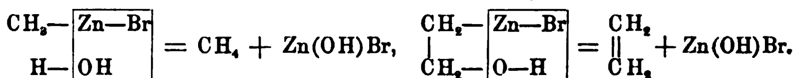
Živoin Jocitsch. Einwirkung von Zinkstaub auf alkoholische Lösungen α-halogensubstituirter Alkohole und von Zinkspänen auf alkoholische Lösungen ihrer Essigester. [Erste Mittheilung von A. Faworsky[2])]. — *Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholische Acetonchloroformlösung.* Bei Erwärmung auf dem Wasserbade geht die Reaction sehr glatt, wobei ein Gas entweicht,

[1]) Ber. 25, 2927; JB. f. 1892, S. 1897. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 920—924, 998—1003.

welches als Isobutylen erkannt wurde, da es, von Brom absorbirt, Isobrombutylen vom Siedep. 146 bis 149° lieferte. Die Reactionsproducte liefsen sich nach mehrmaliger Fractionirung in zwei Antheile scheiden. Der erste, der von 67 bis 69° siedet, ist *Isocrotylchlorid*, C_4H_7Cl, der zweite, vom Siedep. 107 bis 109°, ist *Dichlorisobutylen*, $C_4H_6Cl_2$. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen: $(CH_3)_2COH(CCl_3) - ClOH = (CH_3)_2C{=}CCl_2$; $(CH_3)_2:CCl_2 + H_2 = (CH_3)_2C:CHCl + HCl$; $(CH_3)_2C:CHCl + H_2 = (CH_3)_2C:CH_2 + HCl$. — *Einwirkung von Zinkstaub auf alkoholische Lösungen des Trichlor- und des Tribrommethylphenylcarbinols.* Die Reactionsbedingungen waren mit den obigen identisch. Von den zwei erhaltenen Fractionen ist die eine — eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 144 bis 145°, welche ein krystallinisches Bromid vom Schmelzp. 75° lieferte und dadurch als *Styrol* erkannt wurde. Die zweite Fraction ist das bei 195 bis 197° siedende *Chlorstyrol.* Aus dem Tribrommethylphenylcarbinol wurde ebenfalls Styrol und *Bromstyrol* erhalten. Letzteres ist eine bei 217 bis 219° siedende Flüssigkeit. Die Reactionsgleichungen, in denen X das Halogen bezeichnet, sind:

1. $C_6H_5{-}C(HOH){-}CX_3 - HXO = C_6H_5{-}C(H){=}CX_2$,
2. $C_6H_5{-}C(H){=}CX_2 + H_2 = C_6H_5{-}CH{=}CHX + HX$,
3. $C_6H_5{-}C(H){=}CHX + H_2 = C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + HX$.

Wegen der leichten Reducirbarkeit läfst sich das in Gleichung 1 entstehende Product nicht isoliren. Die Abspaltung der Elemente HOCl und HOBr aus den α-halogensubstituirten Alkoholen erklärt Verfasser durch Bildung intermediärer zinkorganischer Verbindungen, die z. B. nach dem Schema reagiren:



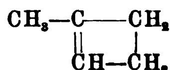
Einwirkung von Zinkspänen auf die alkoholische Lösung von Essigsäuretrichloräthylester. Zu 30 g Zinkspänen in 100 g 98 proc. Alkohols wurden langsam unter Kühlung 28 g des Esters zugegeben. Die Hauptfraction 7,5 g siedete zwischen 33,5 und 35° und entsprach der Formel $C_2H_2Cl_2$ des *asymmetrischen α-Dichloräthylens.* Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung: $CCl_3{-}CH_2OCOCH_3 + Zn = H_2C{=}CCl_2 + ZnCl(OCOCH_3)$. Das bei der Einwirkung entstehende Gas kann mit grofser Wahrscheinlichkeit für Vinylchlorid gehalten werden. — *Einwirkung von Zinkspänen auf alkoholische Lösung des Essigsäure-α-Trichlorpropylesters.* Die Reaction wurde unter denselben Bedingungen geführt. 75 g 75 proc. Alkohols und 50 g des Esters ergaben 17 g einer bei 76,5° sieden-

den Flüssigkeit, die als das *α-Dichlorpropylen*, $C_3H_4Cl_2$, erkannt wurde. Dasselbe hat das spec. Gew. $d_0 = 1{,}2030$; $d_0^{19} = 1{,}1764$ und entsteht nach der Gleichung: $CH_3C(CCl_3)HOCOCH_3 + Zn = CH_3.C(H):CCl_2 + ZnCl(OCOCH_3)$. — Die Einwirkung von Zinkspänen (15 g) auf eine alkoholische Lösung des Essigsäure-Acetonchloroformesters (37 g Ester und 40 g 98 proc. Alkohol) wurde unter gleichen Bedingungen ausgeführt und ergab 16 g des bei 107,5 bis 108,5° siedenden *α-Dichlorisobutylens*, $C_4H_6Cl_2$, vom spec. Gew. $d_0^0 = 1{,}1697$, $d_0^{20} = 1{,}1449$. Die Gleichung ist: $(CH_3)_2C(CCl_3)OCOCH_3 + Zn = (CH_3)_2C{=}CCl_2 + ZnCl(OCOCH_3)$. — Aus dem Essigsäure-Trichlormethylphenylcarbinolester wurde unter gleichen Bedingungen das bei 220 bis 222° siedende *Dichlorstyrol*, $C_6H_5{-}C(H){=}CCl_2$, vom spec. Gew. $d_0^0 = 1{,}2678$, $d_0^{19} = 1{,}2499$ erhalten. Die Ausbeute betrug 90 Proc. — Aus dem Essigsäure-Tribrommethylphenylcarbinolester wurde *Monobromstyrol*, das durch Reduction des zunächst entstehenden Dibromproductes sich bildet, erhalten. Es siedet bei 218 bis 220° und hat $d_0^0 = 1{,}4482$, $d_0^{19} = 1{,}4289$; mit alkoholischem Kali liefert es *Phenylacetylen*. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_5{-}C(CBr_3)HOCOCH_3 \longrightarrow C_6H_5C(H):CBr_2 \longrightarrow C_6H_5.C(H):CHBr$. *Tit.*

Wladimir Mokiewsky. Ueber die Einwirkung von Zinkstaub auf Bromalkohole [1]). — Die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei Einwirkung von Zink auf α-Trichlormethylphenylcarbinol ist von Jocitsch [2]) und auch vom Verfasser bei Einwirkung auf das Isoprendibromglycol [3]) beobachtet worden. Somit versuchte Verfasser dieselbe Reaction mit Bromäthylalkohol und Bromamylalkohol. Das erste Product wurde, da die Methode von Henry [4]) keine guten Resultate ergab, durch Anlagerung von unterbromiger Säure an das Aethylen hergestellt. Durch Bearbeitung mit Zinkstaub in den von Gustawson und Demjanoff [5]) angegebenen Bedingungen, wurde ein Gas erhalten, welches durch Bromirung in Aethylenbromid übergeführt wurde, also Aethylen war. Die Reaction verläuft nach dem Schema: $C_2H_5BrO - HBrO = C_2H_4$. — Das *Bromhydrin des Trimethyläthylenglycols*, $C_5H_{11}BrO$, wurde nach derselben Methode als eine angenehm riechende, bei 10 mm bei 45 bis 46° übergehende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_0^0 = 1{,}4104$ erhalten. Durch Bearbeitung mit Zinkstaub wurde das Amylen

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 900—903. — [2]) Daselbst, S. 920; vgl. das vorangehende Referat. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 885; dieser JB., S. 869 f. — [4]) JB. f. 1872, S. 304. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 20, 885; JB. f. 1888, S. 804 ff.

zurückgewonnen. Daraus schliefst Verfasser, dafs der von ihm aus Isoprendibromglycol erhaltene Kohlenwasserstoff die Structur



besitzt. *Tit.*

A. Lam. Bestimmung des Methylalkohols in Gemischen mit Aethylalkohol [1]). — Behufs Ermittelung des Methylalkohols im Aethylalkohol und in Spirituosen führt Verfasser die Alkohole durch Behandlung mit Jod und Phosphor in die Jodide über. Das specifische Gewicht des erhaltenen Jodidgemisches läfst aus einer aufgestellten Tabelle sofort den Gehalt an Methyljodid erkennen, woraus alsdann der Holzgeist berechnet wird. An einer gröfseren Versuchsreihe ist die Genauigkeit der Methode erwiesen. *Kb.*

A. Trillat. Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol [2]). — Oxydirt man reinen Alkohol mit Bichromat und Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation Acetaldehyd, Aethylal und Essigsäure. Methylalkohol liefert unter den gleichen Bedingungen Methylal und Essigsäure neben unverändertem Alkohol. Methylal und Aethylal geben nun mit Dimethylanilin Condensationsproducte, und zwar ersteres den Körper $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, d. i. Tetramethyldiamidodiphenylmethan, letzteres den seither noch unbekannten Körper $CH_3.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Oxydirt man beide Körper, so tritt eine intensive Blaufärbung ein; die mit dem Aethylalderivat erhaltene Färbung ist jedoch wenig stabil und verschwindet rasch beim Erwärmen, während die mit dem Methylalderivat erhaltene Färbung beim Erwärmen im Gegentheil intensiver und noch in einer Verdünnung von 1 zu 200000 sichtbar wird. Auf Grund dieser Beobachtungen empfiehlt Verfasser das folgende Verfahren zum Nachweis kleiner Quantitäten von Methylalkohol im gewöhnlichen Alkohol: 20 ccm des zu prüfenden Alkohols werden mit 300 ccm einer 10 proc. Kaliumbichromatlösung und dann mit 100 g 20 proc. Schwefelsäure allmählich gemischt. Nach einer Stunde destillirt man. Die anfänglich übergehenden, nur Acetaldehyd enthaltenden Antheile bleiben unberücksichtigt. Die übrigen Antheile werden neutralisirt, nochmals destillirt und dann auf 400 ccm verdünnt. Die Destillationen müssen genügend lange fortgesetzt werden. 100 ccm des Destillates werden mit 2 ccm sorgfältig rectificirtem Dimethyl-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 125—130. — [2]) Compt. rend. 127, 232—234; Bull. soc. chim. [3] 19, 984—989 und 989—992.

anilin und 1 ccm einer 10 proc. Schwefelsäure im verschlossenen Gefäfse auf 65 bis 70° während fünf Stunden erhitzt. Hierauf macht man die Flüssigkeit alkalisch und destillirt den Ueberschufs von Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Nunmehr säuert man mit Essigsäure an und setzt in Wasser suspendirtes Bleisuperoxyd zu. Eine hierbei auftretende Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Methylalkohol an. Reiner Alkohol giebt keine Färbung; trotzdem ist es zweckmäfsig, einen Vergleichsversuch mit reinem Alkohol anzustellen. Behufs quantitativer Bestimmung vergleicht man die erhaltenen Färbungen mit vorher bereiteten Testlösungen. *Kb.*

H. Klein. Eine Formel, welche die Dichtigkeiten von Gemengen von Wasser und Alkohol zwischen 5 bis 18 Proc. ausdrückt[1]. — Verfasser giebt folgende zwei Formeln zur Berechnung der Dichte von Wasser-Alkoholmischungen an. Die erste Formel:

$$D = \frac{100 + 1,345\,n}{100 + 1,5\,n}$$

gilt nur für $n > 5$ und $n < 17$; die zweite, weniger genaue Formel:

$$D = 0,99952 + 0,000064\,n - 1 - 0,00144\,n + 0,0000134\,n^2$$

gilt auch noch für $n = 17$ und $n = 18$. *Kb.*

Francis G. Benedict und R. S. Norris. Die Bestimmung kleiner Mengen von Alkohol[2]. — Nach einer kurzen Besprechung der zur Bestimmung kleiner Quantitäten von Alkohol üblichen Methoden bemerken die Verfasser, dafs das von Bodländer vorgeschlagene Verfahren[3], welches auf einer Oxydation des Alkohols mit Chromsäure-Schwefelsäure zu Kohlendioxyd und Wasser beruht, nicht völlig genügende Resultate giebt, weil bei der Reaction Aldehyd entweicht. Kaliumpermanganat hat sich für den genannten Zweck als unzuverlässig erwiesen. Die Verfasser haben nun die Chromsäuremethode modificirt, indem sie den Alkohol mit überschüssiger Chromsäure oxydiren und dann letztere mit Ferroammoniumsulfat zurücktitriren. Die für die Bestimmung verwendeten Reagentien sind: 1. Chromsäurelösung. 2,2064 g reines Kaliumbichromat löst man in möglichst wenig Wasser und füllt mit concentrirter Schwefelsäure auf 500 ccm auf unter Vermeidung zu starker Erwärmung. 2. Ferroammoniumsulfatlösung. 40 g Mohrsches Salz werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 30 ccm concentrirter Schwefelsäure auf 1 Liter verdünnt. 3. Eine nahezu

---

[1] Rev. Chim. anal. appl. 6, 75—78; Ref. Chem. Centr. 69, I, 767. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 20, 293—302. — [3] Pflüger's Arch. 32, 398; JB. f. 1883, S. 1442.

$^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung. 4. Eine Lösung von Alkohol. 2 g eines 5 proc. Alkohols werden vorsichtig unter Abkühlung mit concentrirter Schwefelsäure auf 50 ccm verdünnt. Zunächst wird nun die Ferroammoniumsulfatlösung mit Permanganat titrirt. Sodann wird der Wirkungswerth der Chromsäurelösung ermittelt durch Reduction einer gemessenen Menge Chromsäurelösung mit überschüssigem Ferroammoniumsulfat und Zurückmessung des letzteren mittelst Permanganats. In Folge der Viscosität der Chromlösung ist beim Abmessen derselben stets in gleicher Weise zu operiren. Schliefslich wird der Wirkungswerth der Chromlösung gegen die Alkohollösung bestimmt. Zu diesem Zwecke fügt man zu 10 ccm derselben 3 ccm der Alkohollösung und erhitzt die Mischung unter Umrühren auf 98° etwa fünf Minuten lang. Nach dem Abkühlen giefst man in 200 ccm Wasser, fügt einen Ueberschufs von Ferroammoniumsulfatlösung zu und mifst letzteren mit Permanganat zurück. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind, wie aus den Tabellen ersichtlich, sehr gut. Weitere Versuche zeigen, dafs die mit Alkohol geschwängerte Luft beim Durchleiten durch concentrirte Schwefelsäure denselben vollständig an letztere abgiebt. Ferner wurde die Alkoholmenge bestimmt, welche Schwefelsäure aus einem Luftstrome aufzunehmen vermag. Im ersten Versuche wurden von 50 ccm concentrirter Schwefelsäure 34,3 g, im zweiten Versuche von 30 ccm Schwefelsäure 17,2 g Alkohol absorbirt. Enthält die zu untersuchende Lösung mehr als 1 Proc. Alkohol, so wägt man eine etwa 0,1 g absolutem Alkohol entsprechende Menge ab und verdünnt mit concentrirter Schwefelsäure unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln auf 50 ccm. Von Lösungen, die 1 Proc. oder weniger Alkohol enthalten, verwendet man 0,5 ccm, fügt 5 ccm Schwefelsäure, sodann die Chromlösung zu und titrirt wie angegeben. Durch diesen Vorversuch erfährt man die Menge, welche man anzuwenden hat, um etwa 60 bis 80 Proc. der Chromatlösung zu reduciren. *Kb.*

Chester B. Curtis. Analyse von wässerigem Alkohol[1]. — In wässerigem Alkohol wird bei Zusatz einer hinreichend grofsen Menge von *Toluol* eine milchige Trübung hervorgerufen; die hierfür erforderliche Quantität Toluol ist abhängig vom Wassergehalt des Alkohols. Man kann deswegen titrimetrisch das Wasser in letzterem durch Toluol bestimmen. Zur Ausführung der Analyse werden 10 ccm des zu prüfenden Alkohols abgemessen, mit 1 ccm Wasser vermischt, auf 0° abgekühlt und so lange tropfenweise

[1] J. physic. Chem. 2, 371—375.

mit Toluol versetzt, bis eine milchige Trübung auftritt. Aus der folgenden (abgekürzten) Tabelle kann man den Procentgehalt des Alkohols entnehmen. Die Tabelle bezieht sich auf die angegebenen Versuchsbedingungen; sicherere Werthe erhält man aus der beigegebenen Curventafel:

x Proc. Alkohol	Toluolverbrauch für 10 ccm Alkohol von x Proc. + 1 ccm Wasser	x Proc. Alkohol	Toluolverbrauch für 10 ccm Alkohol von x Proc. + 1 ccm Wasser
85,0	3,40	93,0	7,50
86,0	3,58	94,0	8,70
87,0	3,90	95,0	10,60
88,0	4,25	96,0	12,90
89,0	4,70	97,0	15,75
90,0	5,20	98,0	19,40
91,0	5,80	99,0	23,70
92,0	6,55	100,0	28,00 (extrapol.)

Die Genauigkeit der Methode steigt mit abnehmendem Wassergehalte. Benzol und Chloroform sind weniger gut zu gebrauchen, als Toluol. *Kpl.*

P. Yvon. Ueber die Verwendung von Calciumcarbid zur Darstellung und Prüfung auf Reinheit des absoluten Alkohols [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet [2]). *Kb.*

E. Ostermayer. Zur Darstellung von absolutem Alkohol mittelst Calciumcarbid [3]). — Unter Hinweis auf eine Mittheilung von Yvon [4]) bemerkt Verfasser, dafs er bereits seit längerer Zeit die Darstellung von absolutem Alkohol mittelst Calciumcarbid gekannt und ausgeführt habe. Es gelang zwar sehr rasch, aus gewöhnlichem Kartoffelsprit absoluten Alkohol zu erhalten, derselbe besafs aber einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack nach organischen Schwefelverbindungen, die schwer zu entfernen waren. *Kb.*

Dioscoride Vitali. Ueber die Anwendung von Calciumcarbid zur Darstellung von absolutem Alkohol und zum Nachweis von Wasser in Alkohol, Aether, Chloroform etc. [5]). — Verfasser

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 100—102. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1140. — [3]) Pharm. Zeitg. 43, 99. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Boll. chim. farm. 37, 257—261; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1225.

kommt zu demselben Resultat wie Yvon und Ostermayer[1]), dafs sich nämlich Calciumcarbid zur Bereitung von absolutem Alkohol eignet. Das bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid sich entwickelnde Acetylen, sowie die gleichzeitig mit demselben auftretenden Verunreinigungen lösen sich im Alkohol und verleihen demselben einen unangenehmen Geruch, zu dessen Entfernung der Alkohol mit Mercuronitrat behandelt und dann über Pottasche abdestillirt werden soll. Die Anwesenheit von Wasser im Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. läfst sich mit einem Stück Calciumcarbid feststellen. Das sich in diesem Fall entwickelnde Acetylengas wird durch Einleiten in ammoniakalische Silbernitratlösung nachgewiesen. *Kb.*

Frank Wood. Notiz über die Synthese des Aethylalkohols[2]). — Verfasser berichtet, dafs die Angaben der Lehrbücher, wonach die Synthese des Aethylalkohols durch Ueberführung des Acetylens in Aethylen, Aethylschwefelsäure und schliefslich durch Spaltung der letzteren in Alkohol so leicht sei, keineswegs den Thatsachen entsprechen. Die in dieser Hinsicht angestellten Versuche hatten stets ein negatives Resultat. 1. Das aus Calciumcarbid erzeugte Acetylen wurde mit Wasserstoff gemischt und durch eine mit Asbest gefüllte, auf Rothgluth erhitzte Röhre geleitet. Die austretenden Gase wurden sowohl in kalte, als auch in 170° heifse Schwefelsäure eingeleitet. In beiden Fällen wurde die Säure schwarzbraun, lieferte aber nach dem Verdünnen und Destilliren keine Spur von Alkohol. Der Asbest enthielt braunschwarzen Kohlenstaub, wonach Acetylen und Wasserstoff im Sinne der Gleichung $C_2H_2 + H_2 = C_2 + 2H_2$ reagirten. 2. Calciumcarbid und Zinkstaub wurden mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und die entstehenden Gase in 170° warme Schwefelsäure eingeleitet. Auch hier konnte aus der braun gewordenen Säure kein Alkohol erhalten werden. 3. Eine Paste aus Acetylenkupfer und Zinkstaub wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und die sich bildenden Gase durch eine rothglühende Röhre in 170° warme Schwefelsäure eingeleitet. Hierbei hatte sich wiederum viel Kohle abgeschieden, und aus der verdünnten, braunen Säure destillirte kein Alkohol ab. 4. Auch der letzte Versuch, wobei Verfasser Acetylenkupfer und Zinkstaub in der Kälte mit Ammoniak behandelte und das entstandene Gas in warme Schwefelsäure leitete, hatte nicht den beabsichtigten Erfolg. *Kb.*

---

[1]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [2]) Chem. News 78, 308.

E. Simonsen. Spiritus aus Cellulose und Holz[1]). — Verfasser hat durch eine systematische Reihe von Untersuchungen festzustellen gesucht, ob Cellulose sich allein vollständig invertiren läfst, oder wieviel Procent Zucker man überhaupt erhalten kann. Später wurden analoge Versuche auch mit Holz angestellt. Die Mittheilung zerfällt in drei Theile: I. Allgemeine Bemerkungen. II. Inversion von Cellulose. 1. Einflufs des Druckes und der Säuremengen. 2. Einflufs der Zeit. 3. Einflufs der Wassermenge und der Säurestärke. 4. Gegenseitiges Verhältnifs des Druckes und der Temperatur bei Inversion von Cellulose. 5. Das Residuum nach der Inversion. 6. Enthält die invertirte Flüssigkeit Traubenzucker und nur diesen Körper? 7. Vergährung des gewonnenen Zuckers. III. Inversion von Sägespänen. 1. Einflufs der Säurestärke. 2. Einflufs des Druckes. 3. Einflufs der Zeit. 4. Salzsäure als Inversionsmittel. 5. Inversion des Residuums. 6. Natronverbrauch in der Lauge. 7. Vergleichung der Inversionscurven für Holz und Cellulose. 8. Gährungsversuche. *Kb.*

B. Tollens. Ueber die Ursache der von Simonsen beobachteten Unvollständigkeit der Vergährung der aus Holz bereiteten Zuckerflüssigkeiten[2]). — Die geringe Ausbeute an Alkohol, welche Simonsen[3]) bei der Vergährung der durch Aufschliefsen des Holzes mit verdünnter Schwefelsäure entstandenen zuckerhaltigen Flüssigkeiten erhielt, führt Verfasser, unter Hinweis auf seine Untersuchungen über die Gährung von aus Torf hergestellten, zuckerhaltigen Flüssigkeiten[4]), auf die Gegenwart von Pentosan im Holz und von Pentosen in den betreffenden, der Gährung unterworfenen Aufschlufsflüssigkeiten zurück. *Kb.*

E. Simonsen. Vorläufige Resultate der fabrikmäfsigen Versuche zur Darstellung von Spiritus aus Sägespänen[5]). — Im Anschlufs an seine frühere Abhandlung[6]) theilt Verfasser die Resultate der angestellten fabrikmäfsigen Versuche über seine Methode zur Darstellung von Spiritus aus Sägespänen mit. In verschiedenen Tabellen sind die Resultate übersichtlich zusammengestellt. Am Schlusse sind die in den einzelnen Fällen gemachten Erfahrungen angegeben. *Kb.*

A. Colette Fils und A. Boidin in Seclin, Dep. Nord, Frankreich. Verfahren zur Gewinnung von Alkohol aus stärkehaltigem

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 195—196 und 219—228. — [2]) Daselbst, S. 337—338. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Ber. 30, 2571 und 2577; JB. f. 1897, S. 1532 und 2800. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 962—966 und 1007—1012. — [6]) Vgl. die vorangehenden Referate.

Material unter Benutzung aseptischer Verzuckerung und Vergährung mittelst Mucidineen. D. R.-P. Nr. 99253 [1]). — Man kocht das Rohmaterial zunächst mit Wasser unter Druck, verflüssigt mit Malz bei 70° und sterilisirt hierauf im Gährbottich. Die Maische kühlt man nun durch keimfreie Luft, impft mit Mucedineen und verzuckert unter Rühren. Nach vollendeter Verzuckerung stellt man die Luftzufuhr ab und vergährt mit Hefe. *Sd.*

M. Glasenapp. Ueber die Wirkungsweise der Holzkohle bei der Reinigung des Spiritus [2]). — Beim Filtriren des Spiritus über Holzkohle übt die letztere nicht nur eine physikalisch-absorbirende Wirkung, sondern auch eine chemische Wirkung aus, welche die Feinheit des erhaltenen Productes nur günstig beeinflufst. Verfasser hat hierüber experimentelle Untersuchungen angestellt. Die Methoden der Untersuchung sind beschrieben und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Aus den Resultaten sind Folgerungen für Theorie und Praxis abgeleitet. *Kb.*

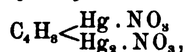
Th. Milobendsky. Ueber das Verhalten isomerer Alkohole gegenüber dem Phosphortrichlorid [3]). — Verfasser bestreitet die Angabe Jaroschenko's [4]), dafs secundäre Alkohole mit Phosphortrichlorid unter Bildung von Olefinen reagiren. Der von dem Verfasser untersuchte Isopropylalkohol reagirt unter Bildung des Diisopropylesters der phosphorigen Säure nach dem Schema: $PCl_3 + 3 C_3H_8O = P(C_3H_7O)_2OH + C_3H_7Cl + 2 HCl$. Es wurde das bei 35 bis 35,5° siedende Isopropylchlorid isolirt, dessen Ausbeute 85 Proc. der theoretischen Menge betrug. Die *diisopropylphosphorige* Säure ist eine leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 188 bis 189° unter theilweiser Zersetzung übergeht und mit Wasser, Alkohol und Aether unbegrenzt mischbar ist. Ihr Silbersalz wird durch Zusatz von concentrirter Silbernitratlösung und einigen Tropfen Ammoniak zu der wässerigen Lösung der Säure als ein weifser, käsiger Niederschlag gefällt. Bei der Destillation der Rohproducte unter Atmosphärendruck zersetzte sich die Säure vollkommen in Isopropylchlorid. *Tit.*

G. Denigès. Eine aus Quecksilbernitrat und Trimethylcarbinol erhaltene Verbindung [5]). — 20 g Quecksilberoxyd wurden in 100 ccm Wasser und 40 ccm Salpetersäure gelöst und dann mit 400 ccm Wasser gemischt. Diese Lösung wurde mit 2 ccm Trimethylcarbinol versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Bei 60

---

[1]) Patentbl. **19**, 776; s. auch S. 905, D. R.-P. Nr. 99253. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 617—621 u. 665—672. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 730—734. — [4]) Daselbst **29**, 223; JB. f. 1897, S. 1134. — [5]) Compt. rend. **126**, 1043—1045; Bull. soc. chim. [3] **19**, 384—387.

bis 65° beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben und scheidet beim Sieden einen reichlichen, orange gefärbten Niederschlag aus. Nach dem Eingiefsen in 2 bis 3 Liter warmes Wasser wurde der Niederschlag gewaschen, auf poröse Platten gestrichen und schliefslich über Schwefelsäure, vor Licht geschützt, getrocknet. Der so erhaltene Körper explodirt durch Stofs oder Erhitzen und entwickelt beim Behandeln mit Salzsäure asymmetrisches Dimethyläthylen unter Abscheidung von Mercuro- und Mercurichlorid. Durch kaustische Alkalien wird er in der Kälte nicht zersetzt; nach kurzem Erwärmen aber bildet sich ein brauner Niederschlag, der aus Mercuro- und Mercurioxyd besteht. Nach diesen Eigenschaften ist der Körper als *Dimethyläthylenmercuromercurinitrat*,



$$C_4H_8{<}{}^{Hg.NO_3}_{Hg_2.NO_3},$$

anzusehen. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Einleiten von as-Dimethyläthylen in die warme Lösung des Mercurinitrates. *Kb.*

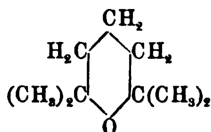
Frank K. Cameron und H. A. Holly. Acetonchloroform[1]). — Bei der Behandlung eines Gemisches von Aceton und Chloroform mit gepulvertem Kaliumhydroxyd hatte Willgerodt neben dem sogenannten festen Acetonchloroform $(CH_3)_2C.CCl_3.OH$ auch eine bei etwa 170° siedende, flüssige Verbindung erhalten, die dem ersteren isomer sein sollte. Die Versuche des Verfassers ergaben nun, dafs das flüssige Product kein Individuum, sondern ein Gemisch des festen Acetonchloroforms mit Aceton und Wasser ist; hierdurch werden alle von Willgerodt beobachteten Erscheinungen erklärt. Acetonchloroform besitzt in Benzol und Aceton normales Molekulargewicht. Es ist zweckmäfsig, bei seiner Darstellung etwas weniger Kaliumhydroxyd anzuwenden, als ursprünglich angegeben ist. Acetonchloroform bildet kein bestimmtes Hydrat. Im System Acetonchloroform-Wasser liegt der Quadrupelpunkt bei dem fester Körper, zwei Lösungen und Dampf coexistiren bei 75,2°. Der Schmelzpunkt des ganz wasserfreien Materials liegt oberhalb 97°. *Kpl.*

Ph. Barbier. Ueber einen neuen, ungesättigten, tertiären Alkohol, das Dimethylheptenol[2]). — Dieser Alkohol entsteht beim Erhitzen von Lemonol mit in wenig Alkohol gelöstem Kaliumhydroxyd auf 150° während acht Stunden und ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an den des natürlichen Methylheptenons erinnert. Siedep. 79° unter 10 mm Druck. Er addirt 1 Mol. Brom und giebt beim Erhitzen mit Acetanhydrid

---

[1]) J. physic. Chem. 2, 321—335. — [2]) Compt. rend. 126, 1423—1426.

und wenig Natriumacetat auf 140° einen bei 84 bis 86° unter 11 mm Druck siedenden *Essigester*. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung bilden sich Aceton, Methylheptenon und eine kleine Quantität Lävulinsäure. In Folge dieser Zersetzung ist der Alkohol als *Dimethyl-2,6-hepten-2-ol-6*, $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_3$, zu formuliren. Läſst man den Alkohol einige Stunden mit 50proc. Schwefelsäure in Berührung, so entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser das bitertiäre Glycol, $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_3$, das aber sehr wenig beständig ist und unter Verlust von Wasser in *Dimethylheptenoxyd*,



übergeht. Dieses Anhydrid ist eine farblose, bewegliche, stark nach Pfefferminz und Campher riechende Flüssigkeit. Siedep. 132 bis 133°. Die Ausbeuten an Dimethylheptenol durch Umwandlung des Lemonols sind gut, insbesondere wenn man dabei die Temperatur nicht über 150° ansteigen läſst und die Behandlung mit Kali wiederholt. Das Dimethylheptenol findet sich in geringer Menge im Linaloëöl vor. Aus den niederen Fractionen bei der Darstellung des Licarhodolessigesters isolirte Verfasser einen Essigester, der bezüglich seiner Zusammensetzung, seines Geruches und seines Siedepunktes mit dem Dimethylheptenolessigester übereinstimmte. *Kb.*

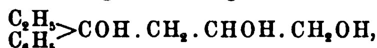
Al. Gnedin. Ueber Allylmethyltertiärbutylcarbinol[1]). — In der Absicht, einen tertiären Alkohol von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}OH$ darzustellen, in dem das tertiäre Radical und die Hydroxylgruppe mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, hat Verfasser Methyltertiärbutylketon und Jodallyl auf granulirtes Zink einwirken lassen. Das entstandene Product wurde mit Wasser behandelt und wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei 165 bis 168° siedenden Antheile enthielten den erwarteten Alkohol, das *Allylmethyltertiärbutylcarbinol*. Die Ausbeute betrug 28 Proc. der Theorie. Das Carbinol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit campherartigem Geruch. Durch Abkühlung erstarrt es zu schiefen, viereckigen, doppeltbrechenden Prismen, die bei —7° schmelzen. Siedep. 168,4° (corr.). Dichte bei 20° = 0,85535, bezogen auf Wasser von 0°. Das Vor-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 57, 104—111; J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 273—279.

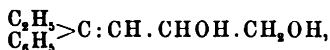
handensein einer doppelten Kohlenstoffbindung wurde durch Bestimmung des molekularen Brechungsvermögens bestätigt. Trotz des im Alkohol enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms war eine Ablenkung der Polarisationsebene durch denselben nicht zu constatiren. Der *Essigester* konnte bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten werden. Durch Oxydation mit Permanganat konnte der Alkohol sowohl in das entsprechende *Glycerin*, als auch in *β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure* umgewandelt werden. Das *Glycerin*, das in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist, scheidet sich bei der freiwilligen Verdunstung seiner ätherischen Lösung in grofsen Krystallen ab, deren geometrische und physikalische Eigenschaften näher beschrieben sind. Schmelzp. 87 bis 88°. Die *β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure* wurde in Form des Silbersalzes isolirt. Aus Mangel an Material mufste eine nähere Untersuchung bisher unterbleiben. *Kb.*

A. Bogorodsky und J. Ljubarsky. Ueber das Allyläthylphenylcarbinol [1]). — Die seither von Saytzeff [2]) zur Darstellung ungesättigter, tertiärer Alkohole der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}OH$ angewandte Methode der Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Ketone haben die Verfasser auch mit Erfolg zur Gewinnung solcher tertiären Alkohole verwendet, die ein aromatisches Kohlenwasserstoffradical enthalten. Auf diese Weise wurde aus Aethylphenylketon, Jodallyl und Zink die Synthese des *Allyläthylphenylcarbinols* bewirkt. Dasselbe ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, specifisch leichter als letzteres ist und einen eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruch besitzt. Siedep. 238 bis 242°. Durch Oxydation mit 1 proc. wässeriger Permanganatlösung entsteht daraus das *Glycerin*,



$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!COH.CH_2.CHOH.CH_2OH,$$

welches ein schwach gelblicher, sehr dicker, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Syrup ist. Die Versuche zur Darstellung des reinen Essigesters dieses Glycerins hatten nicht den gewünschten Erfolg. Beim Erhitzen des Glycerins mit Acetanhydrid tritt neben der Esterification noch eine Wasserabspaltung ein, so dafs das Product der Reaction aus einem Gemisch des Triacetylesters des Glycerins und des Diacetylesters des ungesättigten Glycols,



$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C:CH.CHOH.CH_2OH,$$

besteht. *Kb.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 57, 44—48. — [2]) Ber. 9, 33, 77, 1601; JB. f. 1876, S. 351; Ann. Chem. 185, 151; JB. f. 1877, S. 535.

J. Flatau und H. Labbé. Neue charakteristische Derivate des Geraniols und Citronellols[1]). — In der Absicht, eine bessere Differenzirung des Geraniols, $C_{10}H_{18}O$, und des Citronellols, $C_{10}H_{20}O$, mittelst gut charakterisirter Derivate dieser Alkohole bewirken zu können, haben die Verfasser die Ester mit zweibasischen Säuren, wie Campher-, Bernstein- und Phtalsäure u. s. w., in dieser Hinsicht untersucht. Von allen Säuren eignet sich für den genannten Zweck die Phtalsäure bezw. deren Anhydrid am besten. Die Darstellung dieser Ester erfolgte nach der von Haller und Tiemann empfohlenen Methode. 1. Der *Phtalsäureester des Geraniols* ist ein dickes, goldgelbes Oel, das schwerer wie Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist. *d* bei 0° = 1,0424. Der Ester ist im Vacuum nicht destillirbar, da beim Siedepunkte des Geraniols eine Spaltung in Geraniol und Phtalsäureanhydrid eintritt. Selbst nach mehrwöchentlichem Stehen bei niederer Temperatur konnte er nicht zum Krystallisiren gebracht werden. 2. Der *Phtalsäureester des Citronellols* ist ebenfalls ein dickes, goldgelbes, dem vorstehenden sehr ähnliches Oel. *d* bei 0° = 1,0452. Wie ersichtlich, sind also diese Ester wenig geeignet zur Trennung der beiden Alkohole, dagegen sind die Silbersalze dieser Ester verschieden. Das *Silbersalz des Phtalsäuregeranylesters*, $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.O.CO.C_6H_4.COOAg$, entsteht, wenn man den in Wasser suspendirten Ester mit der zur Bildung des Ammoniumsalzes nothwendigen Menge Ammoniak zusammenbringt, sodann durch einen Luftstrom jeglichen Ueberschufs von Ammoniak entfernt und nun mit der berechneten Menge Silbernitrat in verdünnter Lösung fällt. Der Niederschlag wird gewaschen und bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Das Salz ist in kaltem Alkohol, Chloroform u. s. w. löslich, in heifsem Wasser sehr schwer löslich. Schmelzp. 132 bis 133°. Das analog erhältliche *Silbersalz des Phtalsäurecitronellylesters*, $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_4.COOAg$, schmilzt bei 117 bis 118°. Die Silbersalze, die Ammonium- und Natriumsalze, sowie die Ester selbst reizen heftig die Nase und Augen. Die Silbersalze von dem aus Citronellöl und dem aus Lemongrasöl dargestellten Geraniol hatten gleichen Schmelzpunkt und zeigen demnach die völlige Identität der beiden Körper an. — Es wurde weiterhin verfolgt, ob eine Trennung der beiden Alkohole, auf die Verfasser alle aus den Geranium- und Rosenölen isolirten, alkoholischen Verbindungen zurückführen, mit

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 83—88.

Hülfe der Halogenadditionsproducte möglich wäre. Beide Alkohole nehmen in der Kälte in essigsaurer Lösung sehr leicht Brom auf. *Tetrabromgeraniol* ist ein gelbes, dickes, nicht krystallisirbares Oel. $d = 1{,}424$. Sowohl Tetrabromgeraniol als auch *Dibromcitronellol* sind bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig. Bei der Destillation im Vacuum zersetzen sie sich in Bromwasserstoff und eine stechend riechende Substanz. Auch die oben beschriebenen Ester nehmen in essigsaurer Lösung Brom auf unter Bildung von gelben, nicht krystallisirbaren Oelen. Die Ausbeute ist quantitativ. Von diesen Halogenderivaten wurden einige Salze dargestellt. Das *Baryumsalz des Phtalsäuretetrabromgeraniolesters*, $[(CH_3)_2 . CBr . CHBr . CH_2 . CH_2 . CBr(CH_3) . CHBr . CH_2 . O . CO . C_6H_4 . COO]_2 Ba . 4 H_2O$, fällt aus, wenn man zu dem in Wasser suspendirten Ester die zur Bildung des Ammoniumsalzes nöthige Menge Ammoniak und nach genügender Verdünnung die berechnete Menge Baryumhydroxyd zufügt. Es bildet nach dem Trocknen bei 90° ein weifses, in siedendem Wasser unlösliches, in heifsem Alkohol schwer, in kaltem Chloroform leicht lösliches Pulver, das bei 95° schmilzt, bei 125° sein Krystallwasser verliert und sich bei 130° zersetzt. Das *Aluminiumsalz des Phtalsäuredibromcitronellolesters*, $[(CH_3)_2 . CBr . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_2 . O . CO . C_6H_4 . COO]_3 Al$, wurde, wie das vorausgehende Baryumsalz, dargestellt. Es ist indessen weniger beständig und mufs im Vacuum getrocknet werden. Das Salz bildet ein weifses, in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches, in heifsem Wasser unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. Auch Bromwasserstoff nehmen die beiden Ester in essigsaurer Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 20° leicht auf. Aus dem Geraniolester wurde auf diese Weise ein *Dibromdimethyloctanolester*, isomer dem Dibromcitronellolester, erhalten. Die Alkali- und Erdalkalisalze konnten indessen noch nicht in genügender Reinheit dargestellt werden. *Kb.*

J. Flatau und H. Labbé. Ueber eine neue Methode zur Trennung des Geraniols und Citronellols [1]. — Nach einer kurzen Kritik der seither für die Trennung der genannten Alkohole üblichen Methoden geben die Verfasser das von ihnen mit Erfolg angewandte Verfahren an. Das durch Kochen mit 5 proc. alkoholischer Kalilauge verseifte Oel (Indisches Geraniumöl, Bourbonöl, Citronellöl, Rosenöl) wird im Vacuum rectificirt. Die unter einem Drucke von 30 mm bei 120 bis 140° siedenden Antheile werden

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 633—635; Compt. rend. 126, 1725—1727.

mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid in dem gleichen Volum Benzol gelöst und eine Stunde am Kühler erwärmt. Alsdann wird das Benzol abdestillirt und der Rückstand in der Wärme mit Natriumcarbonat behandelt. Die so entstandenen, eine gelatinöse Masse bildenden Natriumsalze der sauren Ester werden in warmem Wasser gelöst. Die mehrmals mit Aether ausgeschüttelte Lösung wird mit Salz- oder Schwefelsäure zersetzt. Das hierdurch abgeschiedene Gemisch der reinen Ester wird in bei 50 bis 60° siedendem Ligroin in der Wärme gelöst und dann auf — 5 bis — 6° abgekühlt. Hierbei fällt der Phtalsäuregeranylester, der schon bei 10 bis 12° in Ligroin nahezu unlöslich ist, quantitativ aus, während der Phtalsäurecitronellylester gelöst und beim Verdampfen des Ligroins im Rückstande bleibt. Durch Verseifung der Ester, indem man dieselben mit 5- bis 10proc. alkoholischer Kalilauge eine Stunde am Kühler kocht, gelangt man dann zu den Alkoholen, welche nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann mit Wasserdampf oder im Vacuum rectificirt werden. Das so erhaltene, absolut reine *Geraniol* siedet bei 228,2° unter 750 mm Druck und bei 122° unter 29 mm Druck. *d* bei 0° = 0,8965. Es bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Das *Citronellol* ist auch farblos und riecht stärker nach Rosen als Geraniol. Siedep. 221,5° unter 755 mm Druck. Nach dieser Methode, insbesondere durch zweimalige Behandlung mit Phtalsäureanhydrid, haben die Verfasser in verschiedenen Oelen den Gehalt an Geraniol und Citronellol bestimmt mit folgenden Resultaten:

Indisches Geraniumöl	enthielt	63	Proc.	Geraniol	und	17	Proc.	Citronellol
Citronellöl	„	40	„	„	„	6	„	„
Bourbongeraniumöl .	„	70	„	„	„	10	„	„
Bulgar. Rosenöl (frei von Stearopten) . .	„	70	„	„	„	15	„	„
Melissenöl	„	20	„	„	„	12	„	„

Kb.

J. Flatau und H. Labbé. Ueber einige neue Derivate des Geraniols und Citronellols[1]). — Nachdem es den Verfassern gelungen ist, Geraniol und Citronellol in völliger Reinheit zu erhalten[2]), haben sie einige Derivate dieser Alkohole dargestellt. *Phtalsäuregeranylester*[3]) bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin glänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 47°, die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 637—638. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 924.

in allen Lösungsmitteln in der Kälte leicht löslich sind. In Ligroin ist derselbe bei 25° leicht löslich, beginnt aber bei 10 bis 12° sich daraus abzuscheiden und ist bei 5° darin völlig unlöslich. Das *Silbersalz* ist ein weifses, sehr beständiges Pulver und schmilzt bei 138,8°. Durch Bromiren des Esters in ätherischer Lösung entsteht der *Phtalsäuretetrabromgeranylester*[1]), der durch Fällung aus benzolischer Lösung mit Ligroin gereinigt wird. Schmelzp. 114 bis 115°. Weiterhin wurden einige Ester der beiden Alkohole mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren durch Erhitzen der Alkohole mit überschüssiger Säure in Gegenwart von Natriumacetat im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° während 15 bis 20 Stunden dargestellt. Die sorgfältig gewaschenen Producte waren nach drei- bis viermaliger Destillation im Vacuum rein, was durch Titration constatirt wurde. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

Essigsäureester des Citronellols	Siedep.	172	bis	173°	unter	34	mm
Baldriansäureester des Citronellols	„	194	„	196	„	31	„
Capronsäureester des Citronellols	„	168	„	170	„	33	„
Crotonsäureester des Citronellols	„	138	„	140	„	35	„
Baldriansäureester des Geraniols	„	130	„	132	„	30	„

Die letzteren Ester besitzen angenehmen, an den der Alkohole erinnernden Geruch. *Kb.*

Ferd. Tiemann. Ueber die Umwandlung von Geraniol in Methylheptenol[2]). — Nach den Untersuchungen von Ph. Barbier[3]) soll das von ihm immer noch Lemonol benannte Geraniol beim Erhitzen mit alkoholischem Kali den Alkohol, Dimethylheptenol, liefern. Verfasser vermuthete indessen in diesem Körper das seit längerer Zeit bekannte Methylheptenol, welches aus dem bei der Spaltung des Geraniols mit alkoholischer Kalilauge hervorgegangenen Methylheptenon unter den herrschenden Bedingungen entsteht[4]). Durch Wiederholung der Versuche von Barbier wurde diese Ansicht des Verfassers bestätigt. Zum Vergleich sind einige physikalische Eigenschaften des aus Geraniol dargestellten Methylheptenols den von Wallach, sowie von Semmler und dem Verfasser beobachteten Eigenschaften dieser Verbindung gegenübergestellt. Ferner weist Verfasser darauf hin, dafs beim Erhitzen von Linalool mit Acetanhydrid nicht, wie Barbier annimmt, der Essigester eines neuen Alkohols, Licarhodol, entsteht, sondern

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 925. — [2]) Ber. **31**, 2989—2992. — [3]) Compt. rend. **126**, 1423; vgl. das Referat in diesem JB., S. 921. — [4]) Ber. **26**, 2720; JB. f. 1893, S. 1527.

ein Gemisch der Essigester des Geraniols und des Terpineols. Weiterhin wurde festgestellt, dafs bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge bei höherer Temperatur und unter Druck das Linalool kaum verändert wird, das Geraniol dagegen viel Methylheptenol liefert. *Kb.*

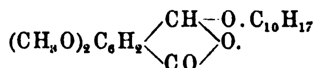
J. Bertram und E. Gildemeister. Zur Rhodinolfrage [1]). — Bezüglich der Bemerkungen von Th. Polek [2]) heben die Verfasser hervor, dafs die Ersetzung des Namens „Rhodinol" durch die Bezeichnung „Geraniol" für den flüssigen Bestandtheil des Rosenöles berechtigt ist. Eckart's „Rhodinol" ist ein Gemenge von etwa 70 Proc. Geraniol, 20 Proc. Citronellol und 10 Proc. nicht alkoholischen Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung. Von einer Identität des Eckart'schen „Rhodinols" mit dem Geraniol kann also nicht die Rede sein. *Min.*

Ernst Erdmann. Ueber einige Ester und einen krystallisirten Pseudoester des Rhodinols [3]). — Verfasser hat einige Ester des Rhodinols mit den Säuren der Fettreihe durch Einwirkung des betreffenden Säurechlorids auf Rhodinol bei Gegenwart von wasserfreiem Pyridin dargestellt. Es entsteht zunächst ein Additionsproduct von Säurechlorid und Pyridin, welches sich als krystallinische, weifse Masse ausscheidet. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade findet dann Umsetzung mit dem Rhodinol in Ester und salzsaures Pyridin statt. Das Product wird sorgfältig gewaschen und fractionirt. Das *Butyrat des Rhodinols* siedet bei 142 bis 143° unter 13 mm Druck; das *Isobutyrat* bei 135 bis 137° unter 13 mm Druck; das *Isovalerianat* bei 135 bis 138° bei 7 mm Druck. Zur Darstellung des *Palmitats*, $C_{26}H_{48}O_2$, erhitzt man Pyridin (2 Thle.), Rhodinol (3 Thle.) und Palmitylchlorid (5 Thle.) im Oelbade auf 130 bis 140°; der Ester ist ein dickflüssiges, helles, fast geruchloses Oel vom Siedep. ca. 260° bei 12 mm Druck. — *Opiansäurerhodinolester*, $C_{20}H_{26}O_6$, wird erhalten, wenn man Opiansäure (20 g) mit Rhodinol (20 g) im Oelbade eine halbe Stunde auf 130 bis 135° erhitzt und die Schmelze in 100 ccm 5 proc. Sodalösung einträgt. Zur Reinigung wird der Ester zuerst aus Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Ester ist in Benzol, Aether und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Ligroin schwer löslich, krystallisirt aus Ligroin in weifsen, mikroskopischen Prismen, aus Alkohol in langen, feinen Nadeln und schmilzt bei 48,5°. Bei der Verseifung mit Kalilauge erhält

---

[1]) Ber. 31, 749. — [2]) Ber. 31, 29; JB. f. 1897, S. 2231. — [3]) Ber. 31, 356—360; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2225 ff.

man Opiansäure vom Schmelzp. 146° und reines Rhodinol vom Siedep. 110,5 bis 111° bei 10 mm Druck. Dem Ester kommt wahrscheinlich die Formel



zu. Er ist ein Pseudoester und wird beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt; er kann daher durch Destillation mit Wasserdampf von beigemengtem Rhodinol, von Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen Verbindungen befreit werden. Beim Erhitzen für sich auf 90° nimmt der Ester an Gewicht ab, und es gehen die Krystalle in ein nicht mehr erstarrendes Oel über. Der Ester wird sich weniger zur Abscheidung kleiner Mengen Rhodinol aus ätherischen Oelen eignen; er bietet aber ein bequemes Mittel dar, um reines Rhodinol darzustellen. Auch Linalool bildet mit Opiansäure einen Ester; derselbe konnte aber nicht in fester Form erhalten werden. *Min.*

Heine und Co. in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Reuniol. D. R.-P. Nr. 96850 [Zusatz zum Patente Nr. 93538] [1]). — Da bei dem Verfahren des Patents Nr. 93538 der nicht flüchtige, zähflüssige Camphersäureester des Reuniols die überzutreibenden Oeltheile umhüllt und dadurch deren Entfernung durch Wasserdampf erschwert, so wird folgende Abänderung des Verfahrens vorgeschlagen. Während der Behandlung des Reactionsgemisches mit Wasserdampf wird allmählich eine Alkalilösung zugesetzt, um den in dem Gemisch enthaltenen sauren Camphersäureester in Lösung zu bringen. Oder man versetzt das Reactionsgemisch mit der Alkalilösung, hebt die wässerige alkalische Lösung des sauren Esters ab und reinigt sie für sich durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether oder Chloroform, während der nicht in Alkali gelöste Theil des Reactionsgemisches durch Wasserdampf von seinen Beimengungen befreit wird. *Min.*

K. Stephan. Ueber eine Umwandlung von Linalool in Terpineol vom Schmelzp. 35° [2]). — In der vorliegenden Arbeit zeigt Verfasser: 1. dafs bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool festes d-Terpineol entsteht und dafs also das sogenannte „Licarhodol" Barbier's [3]) nur ein Gemenge von Linalool, Geraniol und Terpineol ist; 2. dafs Eisessig nur in der

[1]) Patentbl. 19, 319; vgl. JB. f. 1897, S. 2231. — [2]) J. pr. Chem. [2] 58, 109—120. — [3]) Compt. rend. 116, 1200 u. 1253; 117, 120; Bull. soc. chim. [3] 17, 501; JB. f. 1893, S. 1524 ff.; JB. f. 1897, S. 2274.

Wärme ebenfalls unter Bildung von etwas d-Terpineol einwirkt; 3. dafs beim Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure reichliche Mengen von d-Terpineol entstehen; 4. dafs bei der Einwirkung von concentrirter Ameisensäure auf l-Linalool Umwandlung in d-Terpineol stattfindet. d-Linalool (Coriandrol) wird bei der gleichen Behandlung in l-Terpineol übergeführt. *Min.*

Henry J. Horstman Fenton und Henry Jackson. Die Oxydation der mehrwerthigen Alkohole in Gegenwart von Eisen [1]. — In Fortsetzung [2] des Studiums über den Einflufs von Ferrosalzen auf die Oxydation von verschiedenen Hydroxyverbindungen berichten die Verfasser über das Verhalten verschiedener Alkohole. Die einwerthigen Alkohole, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Amylalkohol, verhalten sich gegen Wasserstoffperoxyd sowohl in Gegenwart, als in Abwesenheit von Eisen gänzlich indifferent. Die mehrwerthigen Alkohole, wie Aethylenglycol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit und Sorbit, werden indessen durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalzen unter beträchtlicher Temperaturerhöhung sehr rasch oxydirt, während in Abwesenheit von Eisen keine Veränderung eintritt. Aethylenglycol liefert Glycolaldehyd, aber kein Glyoxal. Glycerin scheint Glycerinaldehyd mit wenig oder keinem Dioxyaceton zu geben. Aus Erythrit entsteht ein Product, das Erythrosazon liefert. Mannit geht in Mannose über. Die Ausbeuten sind im Vergleich mit denen bei der Oxydation durch Salpetersäure sehr gut. Einige mehrwerthige Alkohole werden in ähnlicher Weise schon durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Ferrosalzen und im Sonnenlichte oxydirt. *Kb.*

Gabriel Bertrand. Einwirkung des Sorbosebacteriums auf die mehrwerthigen Alkohole [3]. — Mit dem vom Verfasser früher [4] beschriebenen Bacterium, welches Sorbit leicht in Sorbose umwandelt, haben Vincent und Delachanal aus Mannit Lävulose [5] erhalten. Da diese Umwandlungen der Oxydation einer secundären Alkoholgruppe zu einer Carbonylgruppe entsprechen, hat Verfasser einige mehrwerthige Alkohole in dieser Hinsicht auf ihr Verhalten gegen das genannte Bacterium geprüft, um eventuell auf diesem Wege zu neuen Ketosen zu gelangen. Die untersuchten Alkohole

[1] Chem. News 78, 324. — [2] Daselbst 70, 302; Chem. Soc. J. 65, 899—910; JB. f. 1894, S. 1023; vgl. auch JB. f. 1896, S. 163. — [3] Bull. soc. chim. [3] 19, 347—349; Compt. rend. 126, 762—765. — [4] Bull. soc. chim. [3] 15, 627; JB. f. 1896, S. 177 u. 1005. — [5] Compt. rend. 125, 716; JB. f. 1897, S. 1473.

lassen sich in zwei Gruppen eintheilen. Die eine Gruppe, Glycol, Xylit, Dulcit, eignet sich nicht zur Entwickelung des Bacteriums und wird auf diesem Wege nicht oxydirt. Die andere Gruppe, insbesondere Glycerin, Sorbit, Mannit, Erythrit, Arabit, Volemit, Perseït, dagegen begünstigt die Entwickelung des Bacteriums und wird oxydirt unter Bildung von reducirendem Zucker. *Kb.*

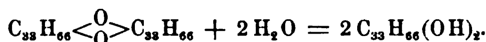
Wladimir Mokiewsky. Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Glycole. Vorläufige Mittheilung [1]). — Verfasser untersuchte das bei Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff auf Aethylenglycol sich bildende krystallinische Product. Dasselbe zersetzt sich an der Luft und kann nur in einer Atmosphäre von HBr-Dämpfen aufbewahrt werden. Aus der Gewichtszunahme bei Sättigung des Glycols mit HBr-Dämpfen wurde die Formel der Verbindung als $C_2H_4(OH)_2 + HBr$ bestimmt. Der Schmelzpunkt in zugeschmolzener Capillare ist 50 bis 51°. Ebenso leicht bildet sich ein krystallinisches Product bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Trimethylenglycol, $CH_2(OH).CH_2.CH_2OH$; dasselbe entspricht der Formel $C_3H_6(OH)_2 + HBr$ und schmilzt bei 52 bis 53°. Bei analoger Behandlung des Trimethyläthylenglycols entstanden keine Krystalle, sondern die Flüssigkeit schied sich in zwei Schichten. Die Menge des absorbirten Bromwasserstoffs beträgt 57 Proc. des Gesammtgewichts, während der Formel $C_5H_{10}(OH)_2 + HBr$ — 43,8 Proc. entsprechen. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Tit.*

Ernst Edw. Sundwik. Ueber Psyllostearylalkohol [2]). — Die frühere Mittheilung [3]) über einen Alkohol, den der Verfasser in der von Psylla Alni secernirten fettartigen Substanz aufgefunden hat, wird ergänzt. Diese Verbindung, die in heifsem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform dagegen fast unlöslich ist, ist sehr widerstandsfähig, da dieselbe weder in Chloroformlösung Brom aufnimmt, noch durch schmelzendes Kalihydrat verändert wird. Schmelzp. 96°. Nach einigen Molekulargewichtsbestimmungen kommt derselben die Formel $C_{66}H_{132}O_2$ zu. Durch längere Behandlung dieser Verbindung mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49 bei 210 bis 220° wird ein zweiwerthiger Alkohol von der Formel $C_{33}H_{66}(OH)_2$ erhalten, dem der Verfasser den Namen *Psyllostearylalkohol* beilegt. Schmelzp. 86 bis 87°. Die ursprüngliche, bei 96° schmelzende Verbindung ist demnach nichts anderes als der Aether dieses zweiwerthigen Alkohols, der durch Aufnahme

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 904—906. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 116—121. — [3]) Daselbst 17, 425; JB. f. 1893, S. 657.

von Wasser bei der Behandlung mit Bromwasserstoff in 2 Mol. des Alkohols zerfällt:



$$C_{33}H_{66}<^{O}_{O}>C_{33}H_{66} + 2\,H_2O = 2\,C_{33}H_{66}(OH)_2.$$

Dieser neue Alkohol ist insbesondere dadurch ausgezeichnet, dafs er viel Wasser (13 Mol.) zu binden vermag, welches nur langsam wieder abgegeben wird. Derselbe krystallisirt aus Benzol in vierseitigen, schrägen Tafeln. In wasserhaltigem Zustande löst er sich in Aether oder Petroläther schwer, in Benzol oder Essigester leicht. In wasserfreiem Zustande, wie man ihn durch längeres Erhitzen auf 100 bis 120° erhält, löst er sich dagegen in allen den genannten Lösungsmitteln gleich leicht. Aber nicht allein dem Alkohol, sondern auch dem Aether kommt dieses bemerkenswerthe Wasserbindungsvermögen zu, das, wie Verfasser weiter ausführt, in biologischer Hinsicht von besonderer Bedeutung ist. *Kb.*

F. W. Richardson und Adolf Jaffé. Glycerinbestimmung [1]). — Die Verfasser empfehlen von den zur Bestimmung des *Glycerins* im Rohglycerin, sowie in den Seifenlaugen vorgeschlagenen Methoden das Bichromat- und Acetinverfahren als die besten. Zur Bestimmung der Salze wird das Glycerin, 2,5 g, in einer Platinschale verdampft, der Rückstand in wenigen Secunden bei höherer Temperatur verkohlt, die Kohle extrahirt, abfiltrirt, zwei- bis dreimal gewaschen, im Tiegel eingeäschert, die klare, farblose Salzlösung über der Asche verdampft und der Rückstand nach dem Erhitzen gewogen. Die rascheste Glycerinbestimmung geschieht durch völlige Oxydation desselben mittelst Bichromat und Schwefelsäure, wie es bereits von Legler und Hehner [2]) angegeben ist. Die Verfasser haben das Verfahren von Hehner modificirt, indem sie nur mit einer Chromatlösung und in concentrirterer Flüssigkeit operiren, sowie nur 20 Minuten erhitzen. Das Verfahren ist folgendes: 25 g des Rohglycerins werden auf 250 ccm verdünnt. 25 ccm dieser Lösung werden mit einem kleinen Ueberschufs von basischem Bleiacetat versetzt und filtrirt. Nach dem Waschen des Niederschlages wird das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und auf 250 ccm verdünnt. Von der durch ein trockenes Filter filtrirten Flüssigkeit werden 20 ccm mit 25 ccm der Hehner'schen Bichromatlösung [74,86 $K_2Cr_2O_7$, 150 ccm conc. H_2SO_4 im Liter] und schliefslich mit 25 ccm concentrirter Schwefelsäure vorsichtig gemischt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Oxydation nach 20 Minuten

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 330—333 u. 903. — [2]) JB. f. 1886, S. 1985; f. 1889, S. 2444; Chemikerzeit. 13, 213; Chem. Soc. Ind. J. 8, 4.

beendet. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit auf 250 ccm verdünnt und mit dieser Lösung 20 ccm einer 2,982 proc. Ferroammoniumsulfatlösung unter Benutzung von Kaliumferricyanid als Indicator titrirt. Zur Berechnung des Procentgehaltes x im Glycerin wird die Formel $x = \left(0,25 - \frac{250}{A} \cdot 0,01\right) \cdot 500$ angewendet, worin A die Anzahl Cubikcentimeter der zur Titration verbrauchten Chromatlösung bedeutet. Die angewendete Eisenlösung entspricht 0,01 Glycerin, und die 25 ccm der Chromatlösung entsprechen 0,25 Glycerin. $3 C_3H_8O_3 + 7 K_2Cr_2O_7 + 28 H_2SO_4 = 7 K_2SO_4 + 7 Cr_2(SO_4)_3 + 40 H_2O + 9 CO_2$. Bei Seifenlaugen werden 2,5 g auf 50 ccm verdünnt, mit überschüssigem basischem Bleiacetat behufs Fällung der Chloride und organischer Verunreinigungen versetzt und filtrirt. Nachdem im Filtrate der Bleiüberschufs mit Schwefelsäure gefällt ist, wird abermals filtrirt. Dieses Filtrat wird auf 25 ccm concentrirt und darin das Glycerin, wie oben angegeben, bestimmt. Es sind zwei Tabellen aufgestellt, welche direct aus der zur Oxydation des Eisens verbrauchten Chromatlösung den Procentgehalt des Glycerins sowohl im Rohglycerin, als auch in den Seifenlaugen erkennen lassen. Die Verfasser halten die von Hehner empfohlene Behandlung des Rohglycerins mit Silberoxyd nicht für nöthig. Die Anwesenheit von Buttersäure und niederen Fettsäuren ist auf das Resultat ohne Einflufs. Das Acetinverfahren hat gegenüber dem geschilderten Verfahren keinen Vortheil und bedarf gegenüber diesem viel mehr Aufmerksamkeit. Das Bleioxydverfahren halten die Verfasser nur bei reinem Glycerin anwendbar. Auch das Permanganatverfahren verwerfen die Verfasser, da das Permanganat auch die niederen Fettsäuren, die im Rohglycerin und den Seifenlaugen vorkommen, oxydirt. Crofs, Bevan und Gantter[1]) oxydiren das Glycerin mit Bichromat und messen die entstehende Kohlensäure. Diese Art der Bestimmung halten die Verfasser den Bedürfnissen eines öffentlichen Laboratoriums nicht für angepafst. Die Bestimmung durch den Kohlensäureverlust nach Legler sei unzuverlässig. Für eine annähernde Bestimmung des Glycerins schlagen die Verfasser folgende Methode vor: Man multiplicirt den ermittelten Procentgehalt der Salze mit 0,0073, fügt hinzu

0,012	bei	Rohglycerin	mit	einem	Procentgehalt	von	78 bis	83
0,015	„	„	„	„	„	„	77 „	65
0,023	„	„	„	„	„	„	64 „	50

[1]) Vgl. JB. f. 1895, S. 2890.

und subtrahirt diese Summe vom specifischen Gewicht des Rohglycerins bei 15,5° C. Mit dieser Zahl ergiebt sich aus der Tabelle von Lenz, die von Richmond für 15,5° C. umgerechnet ist, alsdann der Gehalt an Glycerin, der meist nur in der ersten Decimale von dem wirklichen Gehalt differirt. *Kb.*

Moutonnet. Ueber die Bestimmung des Glycerins in dem Glycerin des Handels [1]). — Die zur Zeit bekannten *Glycerinbestimmungsmethoden* werden kritisch besprochen. Nach Ansicht des Verfassers ist nur das Triacetinverfahren von Benedikt-Cantor und die Hehner'sche Bichromatmethode für die Glycerinbestimmung geeignet. *Kb.*

Friedrich Bullnheimer. Ueber Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen [2]). — Verfasser beschreibt die Darstellung und Eigenschaften zweier *Kupfer-Natrium-Glycerate* und eines *Kupfer-Lithium-Glycerates.* *Kb.*

Henry J. Horstman Fenton und Henry Jackson. Die Oxydation von Glycerin bei Gegenwart von Eisenoxydul [3]). — Glycerin wird bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoffhyperoxydlösung wenig oder gar nicht verändert. Wenn aber vorher ein wenig Ferrosulfat zugefügt wird, so tritt auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd eine heftige Reaction mit Wärmeentwickelung ein. Phenylhydrazinacetat erzeugt dann einen gelbbraunen Niederschlag von *Glycerosazon* [4]), $C_3H_3(OH)(N_2HC_6H_5)_2$. Danach ist das Oxydationsproduct entweder *Dihydroxyaceton*, *Glycerinaldehyd*, oder eine Mischung beider. *O. H.*

Gabriel Bertrand. Ueber das Product der Oxydation des Glycerins durch das Sorbosebacterium [5]). — Verfasser hat das Sorbosebacterium [6]) in glycerinhaltiger Nährflüssigkeit cultivirt und constatirt, dafs das dabei entstehende Product schon in der Kälte die Fehling'sche Lösung reducirt. Um nun die Natur des reducirenden Körpers näher zu bestimmen, wurde die Nährflüssigkeit mit Phenylhydrazinacetat behandelt, wobei *Glycerosazon* entstand. Dieses Resultat liefs es zweifelhaft, ob die Bouillon Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton enthielt, da beide das gleiche Osazon geben. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Bouillon mit Hydroxylamin behandelt. Es bildete sich hierbei das von Piloty bereits dargestellte Oxim des Dioxyacetons [7]). Das Sorbosebacterium

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 260—261. — [2]) Ber. 31, 1453—1457; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1162 ff. — [3]) Chem. News 78, 187. — [4]) Fischer und Tafel, JB. f. 1887, S. 1282, 2245; Piloty und Ruff, JB. f. 1897, S. 1413, 1557. — [5]) Compt. rend. 126, 842—844. — [6]) Vgl. das bezügl. Referat in diesem JB, S. 930. — [7]) Ber. 30, 3161; JB. f. 1897, S. 1413.

wirkt demnach auf Glycerin ebenso ein wie auf Sorbit und Mannit [1]), d. h. es wandelt das Glycerin durch Oxydation von zwei Wasserstoffatomen in einen wirklichen Ketonzucker, das *Dioxyaceton*, um. *Kb.*

R. Auzenat. Ueber die Nitrirung des Glycerins mit nitrosen Säuren [2]). — Verfasser hat *Nitroglycerin* durch Nitriren des Glycerins mit einer Salpeter-Schwefelsäure von wechselndem Gehalt an Stickstoffdioxyd hergestellt. Die auf übliche Art gewaschenen Producte wurden der Wärmeprobe unterworfen, welche verlangt, dafs Nitroglycerin ein empfindliches Probepapier bei 71° C. erst nach 15 Minuten färbt. Auf diese Weise soll in dem Explosivkörper die Gegenwart von Säure und von unbeständigen Salpeterestern erkannt werden. Die Resultate lassen erkennen: 1. Obwohl der Gehalt an Stickstoffdioxyd in der Salpetersäure zur Fabrikation von Nitroglycerin auf 2 Proc. festgesetzt ist, kann man noch mit einer 3 Proc. Stickstoffdioxyd enthaltenden Salpetersäure ein Nitroglycerin erhalten, das die Wärmeprobe aushält. Jedoch treten dann häufig Zersetzungen während der Nitrirung auf. 2. Das Waschen des Nitroglycerins mit alkalischem Wasser bei höherer Temperatur erhöht dessen Beständigkeit. 3. Die Wärmeprobe zeigt nicht die für die Aufbewahrung des Explosivkörpers stets gefährliche Schwefelsäure an, sondern einen Gehalt von 0,003 Proc. freier Salpetersäure bei 71°. Wenn Dynamit neutrale oder alkalische Reaction zeigt, kann man nur die Gegenwart der unbeständigen Salpeterester annehmen, zu deren Auffindung die Wärmeprobe genügt. *Kb.*

Sprengstoff-Actien-Gesellschaft Carbonit in Hamburg. Herstellung von Nitroglycerinsprengstoffen. D. R.-P. Nr. 97 852 [3]). — Als Zumischpulver zu *Nitroglycerinsprengstoffen* werden an Stelle der Nitrate die Chromate, Bichromate oder Permanganate der Alkalien empfohlen. *Sd.*

Alexis Bogorodsky. Ueber den dreiwerthigen Alkohol aus Allyldipropylcarbinol [4]). — Durch Oxydation des Allyldipropylcarbinols mit 1 proc. Permanganatlösung hat Verfasser das Glycerin, $(C_3H_7)_2 . C(OH) . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$, erhalten, als schwer beweglichen, völlig farblosen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslichen Syrup. Die mit Acetanhydrid angestellten Esterificationsversuche führten zu keinem reinen Triacetylester des Glycerins. Das erhaltene Product ist ein Gemenge des Tri-

[1]) Vgl. das bezügl. Referat in diesem JB, S. 931. — [2]) Monit. scientif. [4] 12, II, 635. — [3]) Patentbl. 19, 495. — [4]) J. pr. Chem. [2] 57, 35—38; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 138—141.

acetylesters des Glycerins mit dem Diacetylester des ungesättigten Glycols, $(C_3H_7)_2.C:CH.CH(OH).CH_2(OH)$, das im Verlauf der Reaction durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O aus dem Glycerin entsteht. Im besten Falle wird ungefähr die Hälfte des Glycerins in den Triacetylester verwandelt. *Kb.*

K. Weber und B. Tollens. Ueber Formaldehyd- oder Methylenderivate einiger mehrwerthiger Alkohole und Säuren der Zuckergruppe [1]). — Diese Mittheilung bildet eine Fortsetzung früherer, von Tollens mit M. Schulz [2]) und W. Henneberg [3]) ausgeführter Untersuchungen. Die Arbeit wurde durch den Umstand erleichtert, dafs die von Councler [4]) studirte Reaction zwischen Methylaldehyd und Phloroglucin sich auch zum Nachweis von Methylen in seinen Aethern geeignet erwies. Die auf *Methylen* zu prüfenden Stoffe werden mit einer Mischung gleicher Volume Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und Wasser und etwas eingestreutem *Phloroglucin* langsam bis zum Sieden erwärmt. Ist kein Methylen vorhanden, so bemerkt man höchstens schwache Gelbfärbung; bei Methylenderivaten dagegen tritt Trübung und Abscheidung von gelbrothen Flocken ein. Nur bei den Methylenderivaten der Weinsäure und Zuckersäure versagte die Reaction. — Wenn man 1 Thl. Dulcit in 2 Thln. 40 proc. Formaldehyd unter Erwärmen löst und unter Kühlung Chlorwasserstoffgas einleitet, oder wenn man 1 Thl. Dulcit in 2 Thln. 40 proc. Formaldehyd und 2 Thln. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. unter gelindem Erwärmen löst und die Lösung unter einer Glocke neben Schwefelsäure und Kalk stehen läfst, so scheidet sich bald *Dimethylendulcit* $C_6H_{10}O_6(CH_2)_2$ ab. Derselbe läfst sich aus Wasser umkrystallisiren, schmilzt dann bei 244 bis 245°, löst sich bei 4° in 42 Thln. und bei 100° in 11,1 Thln. Wasser zu einer optisch inactiven Lösung. Die Verbindung enthält noch zwei Hydroxyle und bildet ein *Dimethylendulcitdibenzoat* $C_6H_8O_4(CH_2)_2(C_7H_5O_2)_2$ in feinen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 228 bis 231°, fast unlöslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leichter löslich in Chloroform; ferner ein *Dimethylendulcitdiacetat* $C_6H_8O_4(CH_2)_2(C_2H_3O_2)_2$, feine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 258 bis 260°, in den Löslichkeitsverhältnissen dem Benzoat ähnlich. — *Dimethylenrhamnit* $CH_3.C_5H_6(OH)O_4(CH_2)_2$ wurde beim Erwärmen gleicher Theile Rhamnit [5]), Formaldehydlösung und Salzsäure von 1,19 spec. Gew.

---

[1]) Ann. Chem. 299, 316—346. — [2]) JB. f. 1894, S. 787; f. 1895, S. 1001. — [3]) JB. f. 1896, S. 162, 178, 810, 822. — [4]) JB. f. 1896, S. 1186. — [5]) JB. f. 1890, S. 2130.

und Stehenlassen der Lösung über Kalk und Schwefelsäure in schwacher Ausbeute erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 138 bis 139° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in schönen Nadeln. Sie löst sich bei 11° in 19,215 Thln., bei 100° in 5 Thln. Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung dreht rechts; $[\alpha]_D = +9^{\circ}$. *Dimethylenrhamnitbenzoat* $CH_3.C_5H_6(C_7H_5O_2)O_4(CH_2)_2$ schmilzt bei 136 bis 137°. — *Methylenrhamnonsäurelacton* $CH_3.C_5H_5O_5(CH_2)$ wurde durch Auflösen von Rhamnonsäurelacton (Schmelzp. 151 bis 152°) in gleichen Theilen Formaldehyd und concentrirter Salzsäure unter Erwärmen dargestellt. Beim Erkalten scheidet es sich ab und krystallisirt aus wässeriger Lösung in Tafeln vom Schmelzp. 178 bis 180°. Die Lösung dreht links; $[\alpha]_D = -85,4^{\circ}$. Durch schwache Basen wird das Lacton nicht verändert, durch starke leicht zersetzt, so dafs die Bereitung von Salzen schwierig ist. Durch freiwillige Verdunstung der Lactonlösung mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd konnte das *Natriumsalz* $NaC_7H_{11}O_6$ krystallisirt erhalten werden. Beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung scheidet das Lacton Kupferoxydul aus [1]). — Das *Rhamnohexonsäurelacton* [2]) reagirt nicht mit Methylaldehyd und Salzsäure. — Das nach Kiliani [3]) und E. Fischer [4]) bereitete *α-Glucoheptonsäurelacton* dreht in frisch hergestellter wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -51,5^{\circ}$, später nur noch $-49,8^{\circ}$; die Drehung des *β-Glucoheptonsäurelactons* beträgt gleich nach der Auflösung $[\alpha]_D = -12,9^{\circ}$, später $-11,1^{\circ}$. Beim Erwärmen des α-Glucoheptonsäurelactons mit gleichen Theilen Formaldehyd und concentrirter Salzsäure wurden *zwei* anscheinend verschiedene *Dimethylen-α-glucoheptonsäurelactone* $C_7H_8O_7(CH_2)_2$ erhalten und durch fractionirte Krystallisation getrennt. Die erste Verbindung schmilzt bei 280°, krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich bei 15° in ungefähr 600 Thln. Wasser und dreht links; $[\alpha]_D = -69,52^{\circ}$. Die zweite, leichter lösliche Verbindung schmilzt schon bei 230° und hat ein stärkeres Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -101,01^{\circ}$. Aus denselben Gründen wie beim Methylenrhamnonsäurelacton ist auch hier die Darstellung von Salzen schwierig. Nur aus dem Lacton vom Schmelzp. 280° liefsen sich folgende Salze gewinnen: Das *Kaliumsalz* $KC_9H_{13}O_8$ krystallisirt in durchsichtigen Tafeln; das *Natriumsalz* $NaC_9H_{13}O_8$ und das *Baryum-*

[1]) Von den früher dargestellten Verbindungen reducirt auch *Methylenzuckersäurelacton* die Fehling'sche Lösung, dagegen nicht der Methylenzuckersäureäthylester, sowie die Dimethylengluconsäure. — [2]) E. Fischer u. J. Tafel, JB. f. 1888, S. 1425. — [3]) JB. f. 1886, S. 1769. — [4]) JB. f. 1892, S. 2450.

salz $Ba(C_9H_{13}O_8)_2 + 3,5\,H_2O$ krystallisiren in feinen Nadeln. Aus dem *β-Glucoheptonsäurelacton* konnte keine krystallisirbare Methylenverbindung dargestellt werden. — *Isosaccharin* [1]) gab mit Methylaldehyd und Salzsäure nur unkrystallisirbaren Syrup, aus *Saccharin* [2]) aber wurde *Methylensaccharin* $C_{12}H_{14}O_{10}(CH_2)_3$ erhalten, das nach der Gleichung $2\,C_6H_{10}O_5 + 3\,CH_2O = C_{15}H_{20}O_{10} + 3\,H_2O$ gebildet wird. Das Methylensaccharin krystallisirt aus Aceton in Täfelchen vom Schmelzp. 139 bis 140°; es löst sich bei 20° erst in 1019,6 Thln., bei 100° schon in 90 Thln. Wasser, etwas leichter in Alkohol und leicht in Aceton. Das Drehungsvermögen in letztgenanntem Lösungsmittel ist $[\alpha]_D = -22,9°$. — Wie schon früher [3]) beobachtet wurde, reagirt Weinsäure nur sehr schwer mit Methylaldehyd. Durch Erhitzen der beiden Stoffe mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° wurde eine kleine Menge *Methylenweinsäure* $C_4H_4O_6(CH_2)$ in ätherlöslichen Krystallen erhalten. — Auch die neueren Untersuchungen bestätigen, dafs die Säuren das Methylen schwieriger und in geringerer Menge aufnehmen als die mehrwerthigen Alkohole. Ein Hydroxyl, welches einem Carboxyl benachbart ist, scheint gar nicht oder nur sehr schwer mit Formaldehyd zu reagiren. Bei den lactonbildenden Säuren wird ein Hydroxyl für die Lactonbindung in Anspruch genommen; die Lactone können also nicht soviel Methylen aufnehmen wie die zugehörigen Säuren. Aber auch die Configuration kommt in Betracht, es scheint die Schleimsäureconfiguration der Aufnahme von Methylen hinderlich zu sein. So giebt der Dulcit nur ein *Di*methylenderivat, während Mannit und Sorbit sehr leicht *drei* Methylene aufnehmen; Rhamnonsäurelacton liefert noch eine Methylenverbindung, während Rhamnohexonsäurelacton, sowie die durch Oxydation daraus entstehende Schleimsäure überhaupt nicht mehr reagiren. *O. H.*

Camille Vincent und J. Meunier. Ueber einen neuen Zucker, welcher den Sorbit begleitet [4]). — Die Mutterlaugen von der Gewinnung des Sorbites aus den Früchten gewisser Rosaceen enthalten bisweilen eine homologe Verbindung, einen *Octit* $C_8H_{18}O_8$. Wenn man die nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen der Einwirkung von Sorbosebacterien überläfst, erlangen sie die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Nach einigen Tagen ist der Sorbit zerstört, und das Reductionsvermögen nimmt nicht mehr zu. Nun wird die Flüssigkeit zum Syrup eingedampft

---

[1]) Kiliani, JB. f. 1885, S. 1395, 1754. — [2]) JB. f. 1882, S. 1122. — [3]) JB. f. 1896, S. 162 und 810. — [4]) Compt. rend. 127, 760—762.

und der Octit mit Benzaldehyd und Schwefelsäure ausgeschieden. Die so erhaltene *Dibenzalverbindung* $C_8H_{14}O_8(C_7H_6)_2$ ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in kaltem Aether; wenn sie nur mit Aether gewaschen ist, schmilzt sie bei 140°. In siedendem Chloroform löst sie sich reichlich auf und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln vom Schmelzp. 230° aus [1]). In heifsem 90 proc. Alkohol löst sie sich noch leichter und scheidet sich beim Erkalten in kleineren, feinen Kryställchen ab. Die Lösung in kochendem Benzol gelatinirt bei der Abkühlung. Der freie *Octit* krystallisirt nicht; die syrupförmige Verbindung verliert bei 110° beinahe 15 Proc. an Gewicht, nimmt aber an der Luft 10 Proc. Feuchtigkeit wieder auf; wahrscheinlich bildet der Octit ein leicht spaltbares Hydrat. Das Drehungsvermögen, auf Trockensubstanz bezogen, ist $[\alpha]_j = -3,42°$; durch Zusatz von Borax oder Natronlauge wird es verdreifacht ohne Zeichenänderung (Unterschied von Sorbit). Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid wird der Octit in das *Acetat* $C_8H_{10}(C_2H_3O_2)_8$ übergeführt, welches aus kochendem Alkohol in Tafeln vom Schmelzp. 114° krystallisirt. *O. H.*

Alkoholische Getränke.

Wein. — Carl Boettinger. Studien über Weinbildung [2]). — Verfasser hat durch seine Untersuchungen sowohl die Bildung des Weines aus dem Moste, als auch die beim Reifen der Weintrauben sich abspielenden Vorgänge verfolgt. Die Ergebnisse sind in verschiedenen Tabellen zusammengestellt. *Kb.*

A. Schnell. Ueber 1893er Moselweine [3]). — Verfasser theilt die Analysen von 40 naturreinen, 1893er Weinen der Ober- und Mittelmosel mit. *Kb.*

Albert W. Smith und Norman Parks. Die Zusammensetzung der Ohioweine [4]). — Die Verfasser haben zwölf Proben mit besonderer Sorgfalt hergestellter Ohioweine untersucht. Die Analysenresultate sind in einer Tabelle angegeben. In einer zweiten Tabelle sind die Analysenresultate einiger typischen Marken von in Ohio erstandenen, fremden Weinen vergleichsweise zusammengestellt. Das specifische Gewicht, der Säure-, Alkohol-, Weinstein-

---

[1]) Vgl. *Monobenzal-α-glucoheptit* von E. Fischer, JB. f. 1894, S. 1605. — [2]) Chemikerzeit. 22, 138—139, 845—848. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 547—552; Ref. Chem. Centr. 69, I, 283. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 878—882.

und Weinsäuregehalt der Ohioweine sind dem europäischen Weine ganz ähnlich. Dagegen ist der Glycerin- und Aschengehalt der Ohioweine etwas geringer. Derselbe beträgt 0,29 bis 0,95 Proc. für Glycerin und 0,1 bis 0,15 für die Asche, während in europäischen Weinen gewöhnlich 0,5 bis 0,8 Proc. Glycerin und über 0,2 Proc. Asche enthalten sind. *Kb.*

A. Bimm. Ueber eine Reaction zur Erkennung der Natur von Weifsweinen, welche durch Entfärbung von Rothweinen mittelst Thierkohle hergestellt worden sind [1]). — Die fragliche Reaction beruht auf dem Verhalten eines in der Thierkohle vorhandenen, oxydirenden Körpers gegen eine schwefelsaure Lösung von Diphenylamin. Zur Herstellung des Reagens löst man 0,1 g Diphenylamin in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure 1:4 und ergänzt mit concentrirter Schwefelsäure auf 500 ccm. Zur Ausführung der Reaction giebt man 2 ccm des Reagens in eine breite Porcellanschale und läfst nun an den Wänden etwa sechs Tropfen des Weines zulaufen, derart, dafs sich die Flüssigkeit an der Peripherie ausbreitet. Bei mit Thierkohle behandelten Weinen tritt ein deutlich blauer Ring an der Berührungsfläche auf. Reine Weifsweine geben unter denselben Umständen keine Färbung. Der in der Thierkohle enthaltene, in Wasser lösliche Körper giebt mit Ferrosulfat, Indigo, Brucin die bekannte Reaction der Nitrate. Verfasser setzt die Untersuchung fort, um die Natur dieses Körpers und die Veränderungen festzustellen, welche die Elemente der Weine bei der Behandlung mit Thierkohle erleiden. *Kb.*

H. Astruc. Wirkung der entfärbenden Kohlen auf den Wein [2]). — Die aus der Arbeit des Verfassers über animalische und vegetabilische Kohlen, sowie über die entfärbten Weine sich ergebenden Resultate sind folgende: Die animalischen, rohen Kohlen unterscheiden sich wenig von den gewaschenen bezüglich ihrer organoleptischen und colorimetrischen Effecte auf den Wein. Die schwachen Unterschiede gereichen den reinen Kohlen zum Vortheil. Es ist rathsam, dieselben nach dem Waschen in feuchtem Zustande aufzubewahren. Alle Kohlen haben etwas Alkohol, Säure, Glycerin, Farbstoff und besonders Gerbstoff absorbirt, wodurch der Extractgehalt um 1 bis 3 g geringer wird. Die rohen Thierkohlen nehmen aus dem Wein im Gegensatz zur reinen und vegetabilischen Kohle auch Weinstein auf, bisweilen dessen

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 9—11. — [2]) Ann. chim. anal. appl. 3, 183—191; J. Pharm. Chim. [6] 8, 32—33.

ganze Menge, wodurch eine bedeutende Erhöhung des Gehaltes an gelösten Mineralstoffen eintritt. Insbesondere bezieht sich dies auf den unlöslichen Theil der Asche, was weiterhin zur Folge hat, dafs der Gehalt an Phosphorsäure und Kalk in den Aschen völlig anormal erscheint. Die vegetabilischen Kohlen stehen in ihrer entfärbenden Kraft den animalischen bedeutend nach. Abgesehen von einer weit gröfseren Veränderung in der chemischen Zusammensetzung, die bei deren Gebrauch eintritt, verschlechtern sie auch den Geschmack des Weines. *Kb.*

L. Hugounenq. Ueber eine neue Fälschung des Weines: Weifswein, hergestellt mit Kaliumpermanganat [1]). — Ein vom Verfasser untersuchter Wein gab beim Einäschern nicht die gewöhnliche weifse oder graue Asche, sondern einen schwammigen, rothbraunen Rückstand, der sehr reich an Mangan war. Im Liter Wein waren 0,59 bezw. 0,58 MnO enthalten. Aufserdem wurde unter anderem eine Spur Eisen in der Asche gefunden. Eine natürliche Herkunft wird diese grofse Menge Mangan nicht haben können. In diesem Fall handelte es sich um einen Rothwein oder wahrscheinlicher um einen Tresterwein, der durch eine Mischung von Thierkohle und Permanganat entfärbt war. Zur Erkennung solcher manganisirter Weine schlägt Verfasser folgendes Verfahren vor: Zu 10 ccm des verdächtigen Weifsweines fügt man 1 bis 2 ccm Natronlauge und 1 ccm käufliches Wasserstoffperoxyd. Beim Umschütteln nimmt die Flüssigkeit sofort eine intensiv mahagonirothe Färbung an. Unter denselben Umständen verändern die normalen Weine ihre Färbung nicht, ihre Farbe bleibt gelblich, nur mit etwas tieferer Nüance. In Folge Mangels an Wasserstoffperoxyd kann man sich mit Lauge behelfen, indem man zu dem Wein einen Ueberschufs der Lauge setzt, umschüttelt und bei Seite stellt. Nach einigen Minuten beobachtet man an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne, dunkelbraune Schicht, welche allmählich die ganze Flüssigkeit durchsetzt. *Kb.*

P. Jacob. Ueber die Entfärbung der Weine mittelst Mangansalze [2]). — Nach den Versuchen des Verfassers eignet sich für die Entfärbung der Rothweine weder Mangandioxyd noch Permanganat allein oder in Verbindung mit Thierkohle. Mit Mangandioxyd gelingt die Entfärbung nur unvollständig, desgleichen mit Permanganat allein. Das letztere, verbunden mit nachfolgender kurzer Behandlung mit Thierkohle, liefert zwar einen sehr schön gelb gefärbten Wein, aber dessen Farbe verblafst alsbald voll-

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 321—323. — [2]) Daselbst [6] 8, 163—167.

ständig. Der Geschmack der Weine wird aufserdem erdig, und die Zusammensetzung derselben verändert sich bedeutend bei dieser Art der Behandlung. Dagegen läfst sich aus Rothwein durch Einwirkung von Permanganat allein und nachfolgende Klärung mit Eiweifs ein Wein herstellen, dessen Färbung strohgelb und beständig ist. Die Veränderungen, welche der Wein in seiner Zusammensetzung hierbei erleidet, sind nicht sehr bedeutend. Der Gehalt an Weinstein ist etwas geringer und der an Glycerin etwas höher geworden. Es wird dies darauf zurückgeführt, dafs Weinsäure durch Oxydation mit Permanganat zerstört wird nach folgender Gleichung: $C_4H_6O_6 + O_3 = 2HCOOH + 2CO_2 + H_2O$. Die dadurch entstandene Ameisensäure mufs sich dann wegen ihrer Löslichkeit in Alkohol und Aether bei der Analyse solcher Weine im Glycerin vorfinden, was Verfasser auch bestätigt fand. Hieraus ergiebt sich die Zunahme der Glycerinmenge. *Kb.*

W. Seifert. Ueber die Einwirkung einiger antiseptisch wirkender Stoffe auf verschiedene Mikroorganismen des Weines [1]. — Die Untersuchungen erstrecken sich auf die antiseptische Wirkung des Ammoniumfluorids und Formaldehyds behufs Conservirung des Mostes und Weines, dann über die Einwirkung des Ozons und schliefslich über diejenige der Gerbsäure auf den Verlauf der Gährung. *Kb.*

L. Erckmann. Einiges über Wein- und Essiguntersuchung [2]. — Die untersuchten kranken Weine hatten bald einen Essigstich, bald enthielten sie Buttersäure und andere Säuren, sehr häufig war auch der sogenannte Mäuselgeschmack wahrzunehmen. Der Essigstich in Weinen, welche während der Gährung stichig werden, wird nicht durch Mycoderma aceti veranlafst, sondern durch ein Bacterium, das die Essigsäure direct aus dem Zucker bildet und von Pasteur Amylobacter aethylicus genannt wird. Der den Mäuselgeschmack der Weine erzeugende Körper ist noch nicht isolirt worden, doch ist anzunehmen, dafs durch einen Bacillus im Weine die Bildung von Acetamid veranlafst wird. Bei der Extractbestimmung in Weinen wurde häufig die Anwesenheit von Mannit beobachtet. Zur Bestimmung des Alkohols in Weinen kann derselbe erst nach der Neutralisation der Säure abdestillirt werden. Zum Verdecken des Essigstiches wird Kalk zugesetzt, was indessen mit oxalsaurem Ammonium erkannt werden kann, aufserdem wird dadurch der Extract- und Aschengehalt erhöht. Gezuckerte kranke

[1] Oesterr. Chemikerzeit. **1**, 381—383, 413—417; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 1275—1276; **70**, I, 134. — [2] Chemikerzeit. **22**, 673.

Weine besitzen oft einen hohen Extractgehalt, was auf die Bildung eines dem Extract ähnlichen, durch Bacterien aus dem Zucker erzeugten, gummiartigen Körpers zurückgeführt wird. Der Bestimmung des Alkohols in Essig hat ebenfalls die Neutralisation der Essigsäure vorauszugehen. Die Bestimmung des Extractes im Weinessig nach der beim Wein üblichen Methode führt zu keinen verläſslichen Resultaten wegen des hohen Siedepunktes der Essigsäure. Verfasser schlägt deshalb vor, das erhaltene Extract nochmals mit Wasser zu lösen und wiederum einzudampfen und dann noch eine Stunde zu trocknen. Um bei der Aschenbestimmung des Essigs ein Verspritzen des Extractes beim Verglühen zu vermeiden, wird das Auflegen eines Filters empfohlen, dessen Aschengehalt schlieſslich in Abzug gebracht wird. Die Verwendung von Aluminiumfaſshähnen in der Weinessigfabrik hat sich nicht bewährt, da der Essig groſse Mengen von Aluminium aufgelöst hatte.
Kb.

G. Guérin. Ueber die constante Gegenwart eines alkaloidähnlichen Körpers in Naturweinen[1]. — Oser[2]) hatte aus den Producten der unter dem Einfluſs von Bierhefe vor sich gegangenen Zuckergährung ein Alkaloid isolirt und vermuthete dessen Vorkommen im Wein, Bier u. s. w. Die Untersuchung des Verfassers bestätigte diese Vermuthung. Derselbe fand in einem Wein eine sehr kleine Quantität einer Substanz, welche deutlich die Alkaloidreactionen gab, aber in schwacher Dosis nicht giftig zu sein schien. Daraufhin wurde eine groſse Anzahl guter Handelsweine geprüft und in allen die Anwesenheit dieser alkaloidartigen Substanz constatirt. Zum Nachweis desselben wendet Verfasser das Stas'sche Verfahren an. 1000 ccm Wein werden nach Zusatz von einem Krystall Weinsäure auf dem Wasserbade bis zur Verdampfung des Alkohols erhitzt. Die erkaltete, mit überschüssiger Kalilauge versetzte Flüssigkeit wird mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterläſst nach freiwilligem Verdunsten einen Rückstand, der, in durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst, mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge giebt. Der Rückstand zersetzt sich leicht und verharzt an der Luft. *Kb.*

C. Amthor. Bemerkungen zu den amtlichen Vorschriften für die Untersuchung des Weines[3]. — An der Hand eigener Beobachtungen wird auf Folgendes hingewiesen: Trübe Flaschen-

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 323—324. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 10, 295; JB. f. 1867, S. 743. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genuſsm. 1, 809—816.

weine dürfen nicht auf 15° erwärmt und dann filtrirt werden, weil dadurch unter Umständen zu Unrecht Bestandtheile entfernt werden, z. B. Weinstein, die zum Extract gehören. Die Trübung ist durch Schütteln zu vertheilen oder abzufiltriren, zu wägen und dem Extracte zuzuzählen. Bei starker Essigstichigkeit tritt eine Extractverminderung ein; dadurch erklärt sich unter Umständen ein geringer Extractgehalt. Der Wein ist vor der Alkoholbestimmung schwach alkalisch zu machen, da sonst die flüchtigen Säuren mit in das Destillat übergehen; aus alkalischer Flüssigkeit destilliren allerdings die Esteralkohole mit über. Die Extractmenge hängt von dem jeweiligen Siedepunkt des Wassers ab, deshalb ist der Barometerstand zu berücksichtigen. Bei einem Unterschiede von 1,5° in den Siedepunkten kann der Unterschied schon 0,02 g betragen; es empfiehlt sich daher die Anwendung des Gantter'schen Wassertrockenschrankes mit constantem Siedepunkt. Zur Entbleiung bei der Zuckerbestimmung wird zweckmäfsig statt Natriumcarbonat oder -sulfat Natriumphosphat genommen, weil Bleiphosphat sich rasch und vollständig abscheidet. Zur Inversion gröfserer Rohrzuckermengen genügt die vorgeschriebene Menge Salzsäure nicht; es wird dem Vorschlage von Kulisch beigestimmt, Oxalsäure zu verwenden. Zur Entfärbung des Weines für die Polarisation ist in erster Linie Thierkohle, erst wenn diese nicht genügend wirkt, Bleiessig zu gebrauchen. Dieser fällt die gummiähnlichen optisch activen Substanzen, wodurch bei zuckerarmen Weinen schwerwiegende Fehler bedingt sein können; bei zuckerreichen Weinen, bei denen es in erster Linie auf die Bestimmung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose ankommt, fällt der Fehler weniger ins Gewicht. Hier empfiehlt sich sogar die Verwendung nur von Bleiessig. Zur Berechnung der Lävulose und Dextrose wird die Formel von Woy empfohlen. Bei zuckerreichen Weinen bereitet die Befolgung der amtlichen Methode zur Phosphorsäurebestimmung Schwierigkeiten; gute Resultate liefert die Methode von Fresenius (Vergährung des Zuckers), wenn der mit der Hefe eingedampfte Wein mit Soda und Salpeter verascht wird. Die Methoden, welche auf Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure beruhen, sind zu umständlich. *Smdt.*

Edmond Bonjeau. Ueber salzhaltige Naturweine [1]). — In Frankreich werden nach dem Gesetz vom 11. Juli 1891 die Weine, welche mehr wie 1 g Natriumchlorid pro Liter enthalten, als

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 719—722; Compt. rend. 126, 1275—1277.

gefälscht betrachtet. Gegen dieses Gesetz haben mehrere Weinproducenten aus Algier Protest erhoben mit der Begründung, dafs gewisse reine Naturweine aus Oran mehr als 0,607g Cl bezw. mehr als 1 g NaCl pro Liter enthielten. Eine daraufhin im September 1897 nach Oran entsandte Commission constatirte nun nach eingehender Untersuchung, dafs der Traubensaft der an den Ufern der Salzseen von Oran gewachsenen Reben in der That bis 4,5 g Cl pro Liter enthalten kann, das in den Most und den fertigen Wein übergeht. Kalium- und Natriumchlorid existirten in solchen salzhaltigen Traubensäften in nahezu gleichen Verhältnissen. Da aber im Laufe der Gährung das Kalium theilweise als Bitartrat ausfällt, herrscht in den fertigen Weinen das Natriumchlorid vor. Die analytischen Resultate der untersuchten Weine sind tabellarisch zusammengestellt. Ferner sind noch die Analysen der Aschen von salzhaltigen Mosten und Weinen mitgetheilt. *Kb.*

E. Rieter. Ueber die schweflige Säure im Weine [1]). — Die Untersuchung von Weifsweinen nach der vom Verfasser [2]) ausgearbeiteten Aldehydbestimmungsmethode ergab, dafs die Mehrzahl der Weine bei mäfsiger Schwefelung und richtiger Vergährung das gebundene Schwefeldioxyd als aldehydschweflige Säure enthält. Nur in seltenen Fällen ist das Schwefeldioxyd auch an andere Weinstoffe, wie Extractstoffe und speciell Zucker, gebunden. *Kb.*

X. Rocques. Die schweflige Säure in den Weinen [3]). — Die Versuche des Verfassers ergaben: 1. dafs die dem Weine aus verschiedenen Gründen zugefügte schweflige Säure sich rasch mit dem Aldehyd verbindet und in dieser Form nicht mehr direct durch Jodlösung bestimmbar ist; 2. dafs die schweflige Säure sich auch zum Theil mit dem Zucker verbindet, aber sehr viel langsamer; 3. dafs die sowohl an Aldehyd, als auch an Zucker gebundene schweflige Säure bedeutend langsamer verschwindet, als die freie Säure unter sonst gleichen Umständen. *Kb.*

Ferruccio Bimbi. Schwefelsäure im Wein und im Essig [4]). — Die Methoden, Schwefelsäure in Getränken durch Extraction des Rückstandes mit absolutem Alkohol oder nach der Methode von Pollacci zu bestimmen, sind bei Gegenwart von nur wenig H_2SO_4 unanwendbar. Denn im Wein setzt sich Schwefelsäure mit dem Kaliumtartrat um gemäfs der Gleichung: $C_4H_5O_6K + H_2SO_4 = C_4H_6O_6 + KHSO_4$, und Essig wird zuweilen in Thongefäfsen

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 41—44; Ref. Chem. Centr. 69, I, 644. — [2]) Vgl. JB. f. 1896, S. 2200. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 605—609. — [4]) Boll. chim. farm. 37, 133—134; Ref. Chem. Centr. 69, I, 793.

aufbewahrt, die von der Schwefelsäure unter Bildung von Sulfaten angegriffen werden. Betrügerische Zusätze geringer Mengen von H_2SO_4 werden daher zweckmäſsig in der Weise erkannt, daſs man den Weinstein, die freie Weinsäure und die Sulfate bestimmt und mit den für die betreffenden Gegenden festgestellten Mittelwerthen vergleicht. *Rh.*

W. Seifert. Ueber das Verschwinden der Salpetersäure in Weinen, welchen Nitrate enthaltendes Wasser zugesetzt wurde [1]). — Selbst bei Zusatz von nitrathaltigem Wasser zu Mosten ist nach einiger Zeit in den Weinen keine Salpetersäure mehr festzustellen [2]). Diese Erscheinung ist nach den Versuchen des Verfassers zunächst auf die Thätigkeit der Essigbacterien zurückzuführen, welche, in die Flüssigkeit untergetaucht, unter Luftabschluſs eine völlige Denitrification bewirken. *Kb.*

J. Laborde. Beitrag zum Studium des im Weine enthaltenen Stickstoffs [3]). — Verfasser stellte bei seinen Arbeiten mit reinen Weinhefen fest, daſs die Menge des Ammoniaks, welche im Weine verbleibt, eine sehr schwankende sein kann und von der während der Gährung vorhandenen Temperatur, sowie von der Natur des Mostes und der Art der Hefe abhängig ist. Verfasser hat weiterhin den Ammoniakgehalt in normalen und fehlerhaften Weinen festgestellt. Die während der Lagerung sich einstellenden Krankheiten des Weines beeinflussen sehr den Ammoniakgehalt. In den sogenannten blühenden und stichigen Weinen vermindert sich der Gehalt, in den umgeschlagenen Weinen dagegen vermehrt er sich. In bitteren Weinen variirt er sehr. Durch die Bestimmung des Ammoniaks in einem an flüchtigen Säuren reichen, nicht bitteren Weine läſst sich demnach leicht ermitteln, ob ein stichiger oder umgeschlagener Wein vorliegt. *Kb.*

E. Delle. Borsäure im Wein [4]). — Die unter Zusatz von Soda dargestellte Weinasche wird auf die übliche Weise auf Borsäure geprüft. Zur quantitativen Bestimmung derselben wird das Rosenbladt-Gooch'sche Verfahren empfohlen. *Kb.*

L. Magnier de la Source. Schwankungen des Kalis in gewissen französischen Weinen. Gleichzeitige Bestimmung desselben und der Gesammtweinsäure nach dem Verfahren des Eindunstens in der Kälte [5]). — Der Kaligehalt der französischen Rothweine

---

[1]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 285—287; Ref. Chem. Centr. 69, II, 833—834. — [2]) Vgl. auch Leone, JB. f. 1897, S. 1160; JB. f. 1895, S. 2908. — [3]) Ann. Inst. Pasteur 12, 517—540; Ref. Chem. Centr. 69, II, 734. — [4]) Rev. intern. falsif. 11, 30—31; Ref. Chem. Centr. 69, I, 641. — [5]) Ann. chim. anal. appl. 3, 37—39; Ref. Chem. Centr. 69, I, 755; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1167.

schwankt sehr, so dafs derselbe in manchen Fällen den der vorhandenen Weinsäure entsprechenden Gehalt überschreitet, in anderen Fällen hinter diesem zurückbleibt. Nach den Versuchen des Verfassers wird durch Gypsen der Kaligehalt erhöht in Folge einer Umsetzung zwischen Calciumsulfat und dem Kaligehalt der Trester. Die gleichzeitige Bestimmung der Weinsäure und des Kalis führt Verfasser in der Weise aus, dafs er zwei Versuche mit je 10 ccm Wein anstellt, in dem einen versetzt er mit KHO, in dem anderen mit Natriumbitartrat. Beide Flüssigkeiten werden unter Schwefelsäure verdunstet und die Rückstände mit Alkohol gewaschen. Durch Titriren der Rückstände mit n-Lauge kann man im ersten Versuch die Weinsäure, im zweiten Versuch das Kali erfahren. Vergleichende Bestimmungen nach diesem Verfahren und der Methode von Berthelot und Fleurieu stimmten überein. *Kb.*

P. Kulisch, P. Kohlmann und Max Höppner. Einige Mittheilungen über die Weinsäurebestimmung von Halenke-Möslinger in der Fassung der Reichsvorschriften für die Untersuchung des Weines [1]). — Die zunächst mitgetheilten Angaben beziehen sich auf die Berechnung der Weinsäure und die Art ihrer Bindung im Wein. Die Verfasser halten die amtlich vorgeschriebene Berechnungsweise für wenig übersichtlich und den Werth derselben für fraglich. Einige angeführte Beispiele bestätigen dies. Es sind Aenderungen an dieser Berechnungsweise vorgeschlagen, welche die Werthe, durch deren Verhältnifs die verschiedene Bindungsart der Weinsäure bestimmt wird, besser erkennen lassen. *Kb.*

A. Sellier u. A. Vivien. Bestimmung der Gesammtacidität im Wein [2]). — Die Verfasser empfehlen zur Bestimmung der Gesammtacidität den Wein zunächst mit neutralem Bleiacetat zu schütteln, das Filtrat dann mit Natriumsulfat zu entbleien und dieses nur schwach gefärbte Filtrat in Gegenwart von Phenolphtaleïn zu titriren. *Kb.*

Bernard. Bestimmung der Säure im Wein [3]). — Verfasser versetzt behufs Ermittelung der Säure den Wein mit Alkalicarbonat und berechnet aus der gasvolumetrisch bestimmten Kohlendioxydmenge die Menge der Säure. *Kb.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 1143—1146. — [2]) Ann. chim. anal. appl 3, 304—307; Ref. Chem. Centr. 69, II, 873—874. — [3]) Rev. intern. falsif. 11, 16—17; Ref. Chem. Centr. 69. I, 641.

Joh. Schäfer. Zur Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials [1]). — Zur Bestimmung der Totalweinsäure in Weinhefen, Rohweinsteinen u. s. w. wird die Salzsäuremethode Goldenberg's bekanntlich angewendet. Verfasser hat festgestellt, dafs Abänderungen an der von Goldenberg gegebenen Vorschrift das Resultat sehr beeinflussen. Das Ergebnifs der Versuche ist folgendes: 1. Die Titration des Weinsteins darf nur mit schwach rothem Lackmuspapier als Endindicator geschehen; sie ist beendet, sobald ein einfallender Tropfen einen schwach blauen Rand hervorbringt. 2. Sobald nach dem Zusatz von Eisessig und Alkohol der Weinstein durch kräftiges Rühren zum Ausfällen gebracht worden ist, mufs filtrirt werden, weil sonst ein Körper sich ausscheidet, der beim Titriren Natronlauge verbraucht und so den Gehalt an Weinsäure erhöht. Die Ausscheidung dieses Körpers ist der Dauer des Stehenlassens proportional. 3. Der letzterwähnte Umstand tritt nicht ein oder nur sehr wenig, wenn man das zu untersuchende Material mit einer Alkohol-Aethermischung extrahirt. *Kb.*

Möslinger. Zur Abwehr [2]). — In dieser Mittheilung weist Verfasser die Behauptungen Schäfer's [3]) zurück. *Kb.*

F. Eckstein. Zur Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials [4]). — Verfasser kritisirt eingehend die Untersuchung Schäfer's [5]) und kann dessen Schlufsfolgerungen nicht bestätigen. *Kb.*

Joh. Schäfer. Nochmals zur Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials [6]). — Die Mittheilung enthält eine Erwiderung auf die von Möslinger und Eckstein [7]) an der Arbeit des Verfassers [8]) geübte Kritik. *Kb.*

P. Carles. Ueber Titration der weinsäurehaltigen Producte des Weins [9]). — Die Mittheilung enthält verschiedene Angaben über die Werthbestimmung weinsäurehaltiger Producte. *Kb.*

Sambuc. Analyse der Weine. Bestimmung des Weinsteins [10]). — Die übliche Methode zur Bestimmung des Kaliumbitartrats ist von Berthelot und Fleurieu angegeben und besteht in der Fällung des Weinsteins durch ein Aether-Alkoholgemisch. Verfasser weist nun auf die Fehler hin, welche entstehen, wenn man dieses Verfahren anwendet bei gegypsten oder solchen Weinen, die neutrales oder saures Kaliumsulfat enthalten. *Kb.*

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 255—256, 269. — [2]) Daselbst, S. 321. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Chemikerzeit. 22, 351—352. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Chemikerzeit. 22, 404—405. — [7]) Vgl. die beiden vorangehenden Referate. — [8]) Vgl. das bezügliche vorangehende Referat. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 183—186. — [10]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 5—7.

Léonce Fabre. Analytische Untersuchung der rohen und gereinigten Weinsäurederivate des Weines [1]). — Die Mittheilung enthält zunächst die Beschreibung der verschiedenen Stoffe: Bodensatz des Weines, Blasenkrystalle, roher und gereinigter Weinstein, Calciumtartrat, Weinsäure und Weinsteinasche. Daran anschliefsend sind die verschiedenen Methoden erwähnt, welche zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure des Kaliumbitartrates und des Calciumtartrates im Gebrauch sind. *Kb.*

A. Cellerin. Bestimmung des Weinextractes [2]). — Es ist ein Apparat beschrieben, der zur Bestimmung des Weinextractes ohne jeglichen Verlust an Glycerin dient. Derselbe ist dem von Duclaux angegebenen Apparat zur Bestimmung der Milchtrockensubstanz ähnlich. *Kb.*

H. Malbot. Ueber einen extractarmen Weifswein von Mitidja [3]). — Verfasser theilt die Analysen verschiedener Weine mit, worunter sich ein Wein von Mitidja befindet, bei dem das Verhältnifs des Gewichtes an Alkohol zum Extractgewicht die verlangte Grenzzahl von 6,5 nicht erreicht. Als Ursache hierfür werden die Verhältnisse des Ortes, auf dem der Wein gewachsen ist, die Ausbeute und die Art der Weinbereitung angeführt. *Kb.*

G. Papasogli. Verfahren zum Nachweis von Saccharose im Weine, in Likören, Süfsigkeiten u. s. w. [4]). — Versetzt man eine mit Bleiacetat entfärbte Flüssigkeit mit 0,5 ccm einer 5 proc. Kobaltnitratlösung und 2 ccm einer 50 proc. Natriumhydroxydlösung, so tritt bei Anwesenheit von Saccharose eine amethystviolette, beständige Färbung ein. Glucose giebt unter gleichen Bedingungen eine verblassende Blaufärbung, die in Grün umschlägt, aber bei gleichzeitiger Gegenwart die Erkennung der Saccharose nicht hindert. Ebensowenig stört die Anwesenheit von Glycerin. Dagegen müssen Gummi arabicum und Dextrin mit Bleiacetat zuvor entfernt werden, da sie beständige Blaufärbungen geben, welche die durch Saccharose hervorgerufene Violettfärbung verdecken können. *Kb.*

Vittorio Peglion. Beitrag zur Kenntnifs der Mannitgährung des Weines [5]). — Verfasser hat den Erreger der Mannitgährung in Reinculturen gezüchtet, indem er den Mikroorganismus im Moste, dem 0,5 Proc. Milchsäure zur Unterdrückung der alkoholischen Gährung zugesetzt war, sich entwickeln liefs und dann

[1]) Monit. scientif. [4] 12, II, 852—859. — [2]) Rev. intern. falsif. 11, 126—127; Ref. Chem. Centr. 69, II, 611. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 423—427. — [4]) L'Orosi 21, 263—265; Ref. Chem. Centr. 69, II, 991. — [5]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 222—234; Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 4, II, 73—80.

in mosthaltigen Agar-Agar einsäte. Mit diesen Reinculturen wurde Wein geimpft. Nach 36 Stunden bei 25° wurde der Wein trübe, zeigte beim Schütteln den bekannten Seidenglanz und entwickelte wenig Gas. Nach sieben bis acht Tagen bildete sich auf der Oberfläche und am Boden ein weifser Schleim, und der Wein wurde wieder klar. Diese letztere Beobachtung [1]) wurde auch von anderer Seite gemacht. Der Erreger der Mannitgährung ist anaërob, kann aber leicht aërob werden und producirt dann viel Essigsäure. Durch Mangel an Sauerstoff wird er wieder anaërob, was Verfasser durch Versuche feststellte. Es erklärt sich hieraus, dafs durch ein und dieselbe Ursache sowohl die Mannit-, als auch die Essiggährung eintreten kann, je nachdem Mangel oder Ueberflufs von Sauerstoff vorhanden ist. Das Aussehen der Reinculturen und des Mikroorganismus selbst sind beschrieben. Bei der Untersuchung kranker Weine soll die mikroskopische Prüfung allein nicht genügen, sondern man mufs dieselbe mit der qualitativen Prüfung auf Mannit verbinden. Zur Verhütung der Mannitgährung in den vom Erreger befallenen Weinen wird das Pasteurisiren des Weines vorgeschlagen. Wenn der Wein noch zuckerhaltig ist, mufs er dann mit Hefe inficirt werden. Ist jedoch bereits viel Mannit gebildet, so findet selbst bei Anwesenheit von viel Zucker keine Gährung mehr statt, was zweifellos mit der Menge der gebildeten Fettsäuren zusammenhängt. Nach Maercker wirken die Fettsäuren, 0,5 Proc. Essigsäure, 0,1 Proc. Propionsäure, 0,05 Proc. Buttersäure, 3,5 Proc. Milchsäure, auf die Alkoholgährung hindernd ein. 0,1 Proc. Buttersäure hebt die Alkoholgährung überhaupt auf.
Kb.

E. Comboni. Ueber die Grenzen der Empfindlichkeit und über den Werth der Reaction von Cazeneuve mit Quecksilberoxyd zum Nachweis der künstlichen Färbung des Weines [2]). — Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Folgendem zusammengefafst: 1. Die Reaction von Cazeneuve [3]) mit gelbem Quecksilberoxyd entspricht nicht dem vom Autor beabsichtigten Zweck, obwohl sie in einzelnen Fällen zur Erkennung der Echtheit des Weines dienen kann. 2. Die vom Congrefs in Wien vorgeschlagene Menge von 1,5 g für 10 ccm genügt in den meisten Fällen, für Weine von amerikanischen Reben jedoch nicht. 3. Für die Cazeneuve'sche Methode mufs frisch gefälltes, noch feuchtes

[1]) Vgl. auch Basile und de Cillis, JB. f. 1894, S. 790; Gayon und Dubourg, daselbst, S. 791. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 490—498. — [3]) Vgl. JB. f. 1894, S. 2580; JB. f. 1887, S. 2489.

Quecksilberoxyd angewendet werden. 4. Es ist am besten, wenn man in der Kälte operirt, und zwar mit den nicht neutralisirten und den nicht vom Alkohol befreiten Weinen, da der Vergleich mit bekannten Weinen sicherer und die Filtration leichter ist. 5. Die Cazeneuve'sche Methode läfst im Stich, wenn man Weine von amerikanischen Reben oder einheimische, die mit solchen versetzt sind, vor sich hat. Diese Methode ist daher nur in den Fällen anwendbar, in denen mit Sicherheit solche Weine ausgeschlossen sind. 6. Bei solchen Weinen ist auch das Verfahren mit Amylalkohol nicht empfehlenswerth, da es keine scharfen Resultate giebt. 7. Nur die sorgfältig ausgeführte Methode der Färbung von Arrata [1]) kann in solchen Fällen jeden Zweifel ausschliefsen. *Kb.*

L. Grünhut. Die chemische Zusammensetzung des Champagners [2]). — Die vom Verfasser in seiner „Chemie des Weines" geäufserten Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Champagners sind von P. Kulisch nicht getheilt worden. Verfasser unterzieht nun das in der Literatur vorliegende, sowie sein eigenes Analysenmaterial einer Discussion in Bezug auf die von ihm aufgestellte Behauptung, dafs die Schaumweine oft aus verlängerten, zum Theil sogar aus übermäfsig gestreckten Weinen bereitet würden, und sieht seine Ansicht bestätigt. *Kb.*

Ed. von Raumer. Erfahrungen auf dem Gebiete der Süfsweinanalyse [3]). — Die Abhandlung stellt eine Kritik der vielen für die Süfsweinanalyse vorgeschlagenen verschiedenen Methoden dar. *Extractbestimmung.* Bei der directen Extractbestimmung werden niedrigere Werthe erhalten, als die Tabellen für die indirecte Bestimmung angeben. Der Unterschied wird bedingt durch die Verflüchtigung eines Theiles des Glycerins mit Wasserdämpfen und hängt in seiner Gröfse von dem Grade der Verdünnung des Weines ab. Bei stärkerer Verdünnung multiplicirt sich der Fehler entsprechend. Für die indirecte Bestimmung kommt die Tabelle von Halenke und Möslinger den wirklichen Verhältnissen am nächsten. — *Bestimmung des zuckerfreien Extractes.* Bei Versuchen, das zuckerfreie Extract durch rasche Vergährung zu erhalten, wurde beobachtet, dafs Bierhefe und Prefshefe sehr verschiedene Resultate geben. Auch die bei Anwendung von Prefshefe allein erhaltenen Werthe unterscheiden sich von den durch Analyse gewonnenen recht erheblich. Die

---

[1]) Vgl. JB. f. 1894, S. 2581. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 231—242. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 49—54.

directe Analyse kann daher als einzige, verhältnifsmäfsig zuverlässige Methode gelten. — *Bestimmung der Phosphorsäure.* Das Verfahren, die Phosphorsäure im Wein mit Uran zu titriren, ist ungenau, weil der Gehalt des Weines an Eisen und Mangan Fehler bedingt, die bei dem geringen Gehalt an Phosphorsäure schwer ins Gewicht fallen. Wird der Wein der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen, so entsteht Oxalsäure, die ein Ausfällen der Phosphorsäure durch Molybdänlösung unmöglich macht. Zwar soll durch Anwendung von Chamäleonlösung eine vollkommene Oxydation erreicht werden, doch kommen dadurch wiederum sehr grofse Manganmengen in die Flüssigkeit hinein. Das Verfahren von Glaser und Mühle, nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Salpetersäure die Phosphorsäure nach der Citratmethode zu fällen, liefert bessere Resultate, doch können ausnahmsweise auch dabei grofse Fehler entstehen, wie an der Analyse eines mit Kalk entsäuerten Süfsweines gezeigt wird. Fresenius wie auch Barth haben empfohlen, den Zucker der Süfsweine vor der Bestimmung der Phosphorsäure zu vergähren. Werden dazu grofse Hefemengen verwendet, so besteht die Gefahr, dafs entweder zu wenig gefunden wird, weil die Hefe Phosphorsäure zurückhält, oder aber zu viel, weil bei längerem Stehen von der Hefe Phosphorsäure abgegeben wird. Es können also nur kleine Hefenmengen zur Anwendung gelangen, wodurch wiederum die Vergährung sehr verzögert wird. Eine genauere Bestimmung der Hefenmenge erscheint daher erforderlich, wenn es nicht zweckmäfsiger erscheint, die Phosphorsäure in einer der angewandten Menge gleich grofsen Hefenmenge zu bestimmen und in Abzug zu bringen. Am empfehlenswerthesten ist es, die Phosphorsäurebestimmung in der Asche auszuführen. — Der Abhandlung sind die Analysen von 14 Süfsweinen beigegeben. *Smdt.*

F. Glaser. Zur Süfsweinanalyse [1]). — Gegenüber den Ausführungen von v. Raumer [2]) wird behauptet, dafs eine vollkommene Oxydation des Zuckers gelingt, wenn neben Salpetersäure auch noch Schwefelsäure (und Quecksilber) angewendet wird, und dafs dann die entstehende Oxalsäure völlig zerstört wird. Man setzt zweckmäfsig dem Süfswein vor dem Eindampfen 10 ccm concentrirte Salpetersäure zu und erwärmt gelinde. Hat die Hauptreaction nachgelassen, so wird eingedampft und die Zersetzung durch weiteren Zusatz von Salpetersäure gefördert. Wenn

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 553—555. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

der gröfste Theil des Zuckers zerstört ist, wird die Schwefelsäure zugesetzt. Eine auftretende Dunkelfärbung kann durch einige Tropfen Salpetersäure beseitigt werden. Tritt bei weiterem Erwärmen keine Dunkelfärbung mehr ein, so ist die Zerstörung beendet. Man neutralisirt nun annähernd mit Ammoniak und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode. *Smdt.*

W. Fresenius. Bemerkungen zu einigen Veröffentlichungen über die Analyse der Süfsweine [1]). — Die kurz nach dem Bekanntwerden der von der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie gefafsten Beschlüsse [2]) über die Untersuchungsmethoden und Beurtheilungsnormen der Süfsweine erschienene Abhandlung von Ed. von Raumer [3]), Erfahrungen auf dem Gebiete der Süfsweinanalyse, unterzieht Verfasser einer eingehenden Kritik und kommt schliefslich zu der Ansicht, dafs aus den Mittheilungen Raumer's wohl zu entnehmen wäre, wie hinsichtlich einiger Punkte in der Süfsweinanalyse nicht verfahren werden dürfe, dafs sich aber in keinem Punkte die vereinbarten Untersuchungsmethoden als unzureichend erwiesen hätten. Im Anschlufs daran werden noch die Arbeiten von Elsner [4]) und Pinette [5]) discutirt. *Kb.*

Ed. von Raumer. Zur Süfsweinanalyse [6]). — Die Abhandlung wendet sich gegen eine Kritik, welche W. Fresenius [7]) an der unter gleichem Titel veröffentlichten Abhandlung [8]) des Verfassers geübt hat. v. Raumer zeigt, dafs auch von anderer Seite bestätigt wurde, dafs Glycerinverluste beim Eindampfen und Trocknen wässeriger Glycerinlösungen entstehen. Er hält daran fest, dafs die Fehler bei der directen Extractbestimmung der Südweine darauf zurückzuführen sind. Der Anschauung, dafs beim Trocknen des Extractes durch die Röstung der Zuckerbestandtheile, speciell der Lävulose, Verluste entstehen, wird nicht beigetreten. Das Braun- und Schwarzwerden der Weinextracte ist sehr wahrscheinlich nicht auf Aenderungen des Zuckers, sondern der Gerbstoffe und Farbstoffe zurückzuführen. Dafür spricht, dafs auch völlig zuckerfreie Weinextracte sich dunkel färben, andererseits wässerige Honiglösungen glashell bleiben und sich deren Verdampfungs-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 223—231. — [2]) Daselbst, S. 199. — [3]) Zeitschrift Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1898, S. 49; vgl. die vorangehenden Referate. — [4]) Pharm. Centr.-H. 36, 324. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 433. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 620—625. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 223; vgl. das vorangehende Referat. — [8]) Dieser JB., S. 951.

rückstände mit hell weingelber Farbe wieder lösen. Jedenfalls sind etwaige Verluste an Lävulose verschwindend klein gegenüber den Glycerinverlusten. Auch an den Ausführungen bezüglich der zur Vergährung des Zuckers erforderlichen Hefemengen und an der Nothwendigkeit, dafür bestimmte Zahlen anzugeben, wird festgehalten. Zu dem Abschnitt „Bestimmung der Phosphorsäure“ wird bemerkt, dafs die Fällung mittelst Molybdänlösung in der ohne Zusatz von Soda und Salpeter erhaltenen Asche ausgeführt wurde. Gegenüber der Arbeit von F. Glaser [1]) wird ausgesprochen, dafs die Zerstörung des Zuckers durch Salpetersäure und eine völlige Beseitigung der entstehenden Oxalsäure keineswegs leicht ist. Es wurde beobachtet, dafs für 20 g Zucker bis 100 ccm concentrirte Salpetersäure nöthig sind. *Smdt.*

W. Fresenius. Zur Süfsweinanalyse [2]). — Aus dem Artikel, der sich gegen die Abwehr v. Raumer's [3]) richtet, sei nur hervorgehoben, dafs nach Fresenius' Erfahrungen eine Spur Hefe (0,02 bis 0,03 g) genügt, um die in Betracht kommenden Mengen Zucker im Süfswein innerhalb dreier Tage zu vergähren. *Smdt.*

Arthur Bornträger und Giulio Paris. Analysen von Weinen Süditaliens [4]). — Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung [5]) geben die Verfasser die analytischen Daten von weiteren 118 Mustern süditalienischer Weine an. *Kb.*

Giulio Paris. Der gekochte Wein der Abruzzen [6]). — Es fehlten seither vollständige Analysen von solchen Weinen, welche, auf freiem Feuer zur Hälfte eingedampft, nach Zusatz kleiner Mengen Most von neuem der Gährung überlassen wurden. Verfasser suchte diese Lücke auszufüllen und weiterhin festzustellen, ob solche italienische, concentrirte Weine als Medicinalweine Verwendung finden könnten. Die Resultate der Analysen von elf Weinen sind tabellarisch angeordnet. Daran schliefst sich eine kurze Angabe über die Darstellung, das Aussehen und den Geschmack solcher Weine, sowie eine vergleichende Betrachtung der analytischen Resultate mit denen der gewöhnlichen Weine. Nach Ansicht des Verfassers bilden die gekochten Weine der Abruzzen eine Art für sich; da sie nicht sehr reich an Extract und weniger schwer sind, sind sie dem Organismus zuträglicher und können wegen ihres Reichthums an Phosphorsäure und Eisenoxyd zu den Medicinalweinen gerechnet werden. *Kb.*

---

[1]) Dieser JB., S. 952. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 764—767. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Chemikerzeit. 22, 172—174. — [5]) Daselbst 21, S. 285. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 18—29; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 164—167.

Giulio Paris. Ueber einige Weine, welche relativ arm an Extract sind [1]). — Verfasser hat einige Weine von Ischia und Licignano untersucht, die einen auffallend geringen Säure- und Zuckergehalt aufwiesen, aber sonst in ihrer Zusammensetzung keinen Anhaltspunkt boten für die Annahme einer Verfälschung. Es lag hierzu um so weniger Grund vor, da die Weine aus guter Quelle stammten. *Kb.*

A. Bömer. Ueber afrikanischen Muscatwein [2]). — Ein sehr süfs schmeckender, aus einem Kloster in Algier stammender Muscatwein von feuriger Rheinweinfarbe enthielt neben 12,75 Proc. Invertzucker 12,19 Proc. Alkohol und nur 0,282 Proc. Glycerin; das zuckerfreie Extract betrug 2,23 Proc., der Mineralstoffgehalt 0,153 Proc. An Gesammtsäure, als Weinsäure berechnet, waren 0,386 Proc., an Phosphorsäure 0,014 Proc. vorhanden; Saccharin war nicht nachweisbar. Der Wein schien ein Kunstproduct zu sein, welches einen Alkohol- und vielleicht auch einen Zuckerzusatz erhalten hatte. Die Untersuchung zweier anderer, unzweifelhaft reiner Proben des gleichen Ursprungs, zeigte, dafs diese Annahme irrig war und die auffällige Zusammensetzung auf die Herstellung dieser Weine zurückzuführen ist. Ein Theil des aus südspanischen Trauben stammenden Mostes wird vergohren; dieser Wein wird destillirt und das Destillat mit einem zweiten Theile bis zu einem bestimmten Punkte vergohrenen Mostes gemischt. Durch dieses dem Stummmachen eines gährenden Süfsweines durch gereinigten Sprit gleiche Verfahren erklärt sich der niedere Glycerin-, der hohe Alkohol- und Zuckergehalt dieser Weine, die somit nur Producte der Rebe enthalten. *Smdt.*

Richard Otto. Beobachtungen und Ergebnisse bei der Untersuchung und Vergährung von Heidelbeermosten [3]). — Die Mittheilung enthält die Resultate von Untersuchungen, welche zur Kenntnifs über die Vergährungsbedingungen der *Heidelbeermoste* beitragen sollen und demgemäfs behandeln: 1. Den Gehalt der Heidelbeermoste an Säure und Zucker; 2. Gährungsversuche ohne Reinhefe, jedoch mit Zugabe verschiedener Stickstoffverbindungen; 3. Gährungsversuche unter Anwendung von Reinhefe und mit Zugabe verschiedener Stickstoffverbindungen. *Kb.*

A. Bornträger und G. Paris. Analyse der Granatäpfel [4]). — Nach einer kurzen Beschreibung des Granatapfels werden An-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 573—577. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 495—497. — [3]) Landw. Jahrb. 27, 261—276. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 50—61; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 158—163.

gaben über das mittlere Gewicht der Früchte verschiedener Herkunft gemacht, sowie über die Mengen von Schale und Mark, der Kerne und des Saftes, die 1000 g der Früchte zu liefern vermögen. Im zweiten Abschnitt ist die Zusammensetzung der durch Reiben zwischen Leinwand von der äufseren Haut befreiten Samenkörner beschrieben. Die Analyse erstreckte sich auf die Bestimmung des Wassers, der Asche, des Fettes, der Stärke, der Rohfaser und des Albumins. Im dritten Abschnitt ist die Analyse des aus *Granatäpfeln* gewonnenen *Mostes* angegeben. In den feurigrothen Mosten wurden bestimmt: Totalsäure, Extract, Asche, Citronensäure, Aepfelsäure, reducirender Zucker, Albumin und das Drehungsvermögen. Die Untersuchungsmethoden sind ausführlich beschrieben und die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Die Mineralsubstanzen waren dieselben, wie in den gewöhnlichen Weinen. Die Moste wurden alsdann der Gährung überlassen, welche sich in regulärer Weise vollzog, und die erhaltenen Weine wie üblich analysirt. Die Resultate sind tabellarisch angeordnet. Merkwürdiger Weise war weder im Moste noch im Weine Weinstein nachzuweisen. *Kb.*

A. Zega. Ueber Wodnjika [1]). — Die *Wodnjika* ist ein Getränk, das in Serbien von hervorragender Bedeutung ist und einen wässerigen, vergohrenen Auszug von Wachholderbeeren und gedörrtem Obst mit verschiedenen, kleineren, für das Aroma und den Geschmack bestimmten Zuthaten darstellt. Nach einer kurzen Angabe der Bereitung ist das Analysenergebnifs verschiedener Sorten, sowie die bacteriologische Prüfung mitgetheilt. *Kb.*

Branntwein. — Karl Windisch. Ueber die Zusammensetzung der Trinkbranntweine [2]). — Vierte Mittheilung. In Folge des grofsen Umfanges der sehr ausführlichen und die einzelnen Details der Fabrikation berücksichtigenden Untersuchung über *Zwetschenbranntwein* kann hier nur auf die Anordnung des Stoffes hingewiesen werden. Diese ist: I. Die Zusammensetzung der Zwetschen und anderer Pflaumenarten. II. Die Darstellung des Zwetschenbranntweines. III. Frühere Untersuchungen über die Vergährung von Zwetschen und anderen Pflaumenmaischen. IV. Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines. A. Ergebnisse der in grofsem Mafsstabe ausgeführten Untersuchungen des Verfassers über die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines. 1. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Zwetschenbranntweines. 2. Die

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 776. — [2]) Arb. Kaiserl. Ges.-Amts **14**, 309—406; vgl. auch JB. f. 1892, S. 2831, 2832; f. 1895, S. 1013.

Zusammensetzung des Zwetschenbranntwein-Spätbrandes. B. Die Untersuchung des Zwetschenbranntweines im Kleinen. a) Ergebnisse früherer Untersuchungen über Zwetschenbranntwein. b) Beobachtungen des Verfassers. 1. Ueber den Gehalt des Zwetschenbranntweines an Blausäure und die Form, in der diese vorhanden ist. 2. Untersuchungen über die Vergährung der Pflaumenarten. 3. Ueber den Ursprung der Blausäure im Zwetschenbranntwein. 4. Ist das Röse'sche Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls auf Zwetschenbranntwein anwendbar? 5. Ein allgemeines Verfahren zur Untersuchung des Zwetschenbranntweines. 6. Ist es möglich auf Grund der chemischen Untersuchung, echten Zwetschenbranntwein von künstlich nachgemachtem zu unterscheiden? *Kb.*

M. Mansfeld. Die Beurtheilung von Cognak [1]). — Verfasser legt bei der Beurtheilung eines *Cognaks* einen besonderen Werth auf die Bestimmung der Nebenbestandtheile, wie freie Säure, Aldehyd, Furfurol, höhere Alkohole und Ester. Es werden weiterhin allgemeine Gesichtspunkte für die Charakteristik eines Cognaks angegeben. *Kb.*

H. C. Prinsen-Geerligs. Ist Methylalkohol ein normaler Bestandtheil in Rum und Arac? [2]). — Das Vorkommen von Methylalkohol in den aus Rohrsaft oder Rohrzuckermelasse gebrannten Wässern ist insbesondere in gerichtlich-chemischer Hinsicht von hervorragendem Interesse, weil in der Anwesenheit von Methylalkohol in Trinkbranntweinen ein Hauptkriterium dafür gefunden wird, dafs diese Branntweine aus denaturirtem Spiritus hergestellt worden sind. Als beste Methode zum Nachweis von Methylalkohol empfiehlt Verfasser die von Riche und Bardy [3]) angegebene, welche auf dem starken Färbevermögen von oxydirtem Dimethylanilin beruht. Eine Modification dieses Verfahrens wird vom Verfasser beschrieben, wodurch ermöglicht wird, noch 0,25 Proc. Methylalkohol festzustellen. Für die in Europa erhaltenen Alkoholsorten ist bereits die Abwesenheit von Methylalkohol constatirt worden, aber für die aus Rohrsaft oder Rohrzuckermelasse unter Mitwirkung anderer Hefearten hergestellten Getränke, wie *Rum* und *Arac*, war dies noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Verfasser erörtert nun die Darstellung von Arac und Rum. Bei der Untersuchung verschiedener Sorten dieser Getränke konnte indessen nirgends nach der angegebenen Methode Methylalkohol

[1]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 166—167; Ref. Chem. Centr. 69, II, 514—515. — [2]) Chemikerzeit. 22, 70—71, 79—80, 99—100. — [3]) Compt. rend. 80, 1076; JB. f. 1875, S. 965.

aufgefunden werden. Die von anderen Forschern in Rum und Arac angetroffene Ameisensäure ist als ein Zersetzungsproduct der Glucose anzusehen, das während der Fabrikation durch Zerfall eines Theiles der Glucose entsteht. Da auch ferner in den Rohmaterialien, welche für die Producte der Rum- und Aracbrennerei verwendet werden, kein Methylalkohol aufgefunden wurde, so können diese Getränke den in Europa fabricirten Branntweinen angereiht werden, und es ist bei Nachweis von Methylalkohol in einem Branntwein oder Liqueur auf theilweise Verwendung von denaturirtem Spiritus zu schliefsen. *Kb.*

Loock. Zum Nachweis von renaturirtem Spiritus in Spirituosen[1]. — Die Renaturirung des denaturirten Spiritus durch Destillation mit Schwefelsäure gelingt nur unvollständig, da sich selbst bei wiederholter Destillation kein völlig pyridinfreies Destillat erhalten läfst. Ein so renaturirter Sprit kann naturgemäfs nur für die Bereitung solcher Spirituosen verwendet werden, die durch ihr Aroma den Pyridingeruch verdecken, wie z. B. Arac, Rum. Für den Nachweis von solchem renaturirten, pyridinhaltigen Sprit in Spirituosen wird vom Verfasser ein Verfahren beschrieben, das auf der Fällung des Pyridins mit Kaliumquecksilberjodid basirt. *Kb.*

H. Herzfeld. Zum Nachweis von renaturirtem Spiritus in Spirituosen[2]. — Unter Hinweis auf die Mittheilung von Loock[3] bemerkt Verfasser, dafs die Befreiung des denaturirten Spiritus vom Pyridin vollkommen gelingt, wenn man 10- bis 15 mal so viel Schwefelsäure zusetzt, als zur Bindung des Pyridins erforderlich ist und dann ohne Neutralisation destillirt. Zum Nachweis von renaturirtem Spiritus eignet sich demnach die Prüfung auf Pyridin nicht. Es wäre viel zweckentsprechender, auf Aceton zu prüfen, das aus denaturirtem Spiritus nicht durch Destillation entfernt werden kann. Die Denaturirung wird mit einem Gemenge aus 4 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Pyridin bewirkt, von dem 2,5 Liter zu 100 Liter Alkohol hinzugesetzt werden, während Loock l. c. ein Gemenge von 2 Thln. rohem Holzgeist mit 1 Thl. Pyridin angiebt, von dem 3 Liter zu 100 Liter Alkohol zugefügt würden. *Kb.*

Bier. — H. Zikes. Refractometrische Bieranalyse nach Herkules Tornoe[4]. — Nach den Untersuchungen des Verfassers hat sich das Verfahren[5] sehr gut bewährt. Die gegen-

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 316—319; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1207. — [2] Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 389; Ref. Chem. Centr. 69, II, 133—134. — [3] Vgl. das vorangehende Referat. — [4] Oesterr. Chemikerzeit. 1, 7—9; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1311. — [5] Vgl. JB. f. 1897, S. 1176.

über der Gewichtsanalyse constatirten Differenzen sind für die Praxis von untergeordneter Bedeutung. *Kb.*

Adolf Ott. Ueber die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten [1]). — In Fortsetzung [2]) der in der Ueberschrift genannten Untersuchung, deren erster Theil bereits im vorigen Jahre erschienen ist, berichtet Verfasser weiterhin über folgende Einzelheiten: II. Amphotere Reactionen des Bieres während der Titration mit n-Alkali und Ursache derselben [3]). III. Ueber die Indicatoren Lackmus, Phenolphtaleïn und Methylorange hinsichtlich ihrer Anwendung zur Säurebestimmung in Bier und Würze [4]). IV. Herstellung der Lackmuspapiere [5]). V. Prüfung von Malz und Würze auf ihren Säuregehalt [6]). VI. Titration von Bier, von einzelnen Bestandtheilen desselben und von Gemischen dieser Bestandtheile. Erkennung von Neutralisationsmitteln [7]). VII. Bestimmung der flüchtigen Säure im Bier durch Destillation im Wasserdampfstrom [8]). *Kb.*

Eduard Spaeth. Die quantitative Bestimmung eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Biere [9]). — Verfasser beschreibt die von ihm mit befriedigendem Erfolge angewendete Methode, um einen Zusatz eines Neutralisationsmittels im Biere zu erkennen und zu bestimmen. *Kb.*

C. Heim. Ueber das Vorkommen von Furfurol im Biere [10]). — Verfasser hat Versuche darüber angestellt, wie die unedlen, faden Geschmacksstoffe beim Maischprocefs in das Bier gelangen. Die Resultate haben ergeben, dafs die untersuchten Münchener Biere kein Furfurol enthalten. Die Bildung von Furfurol trat erst durch Einwirkung der vorhandenen Säuren auf die Würze nach mehrstündigem Kochen ein. Vielleicht genügt schon die Gegenwart saurer Phosphate. Die vom Verfasser angewendete Methode liefs das Furfurol noch in einer Verdünnung von 1:100000 erkennen. Widerlicher Geschmack und Geruch nach Furfurol wurde constatirt, als dunkle Münchener Biere einen Zusatz von

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 579—583; Ref. Chem. Centr. 69, I, 148—149. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1177. — [3]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 593—596; Ref. Chem. Centr. 69, I, 149. — [4]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 608—610; Ref. Chem. Centr. 69, I, 226—227. — [5]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 622—626; Ref. Chem. Centr. 69, I, 276. — [6]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 633—636; Ref. Chem. Centr. 69, I, 276—277. — [7]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 649—653; Ref. Chem. Centr. 69, I, 277; Zeitschr. ges. Brauw. 20, 667—668; Ref. Chem. Centr. 69, I, 277—278. — [8]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 682—685; Ref. Chem. Centr. 69, I, 352. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 4—5. — [10]) Zeitschr. ges. Brauw. 21, 155—158; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1082.

1:100000 Furfurol erhielten, während in den hellen Bieren, nach Pilsener Art gebraut, durch den gleichen Zusatz der Nebengeschmack so ziemlich und der Furfurolgeruch gänzlich vom Hopfenaroma verdeckt wurden. Ein drei Stunden bei 68° pasteurisirtes Bier gab keine Furfurolreaction. Das Münchener Brauverfahren entbehrt aller jener Factoren, welche die Furfurolbildung begünstigen können. Die Entstehung von Furfurol in vergohrenen Getränken ist nach van Laer nicht auf eine Lebensfunction der Hefe zurückzuführen, sondern auf eine Spaltung der Pentosen in der Würze während der Destillation. Ein empfindliches Reagenzpapier zum Nachweis des Furfurols stellt Verfasser her durch Tränken eines dicken Filtrirpapiers mit einer Mischung von 9 Thln. frisch destillirtem Anilin und 6 Thln. Eisessig. *Kb.*

Wilhelm Windisch. Ueber die Bildung und den Verbleib des Furfurols, sowie dessen Bedeutung im Brauereibetriebe [1]). — Ein Furfurolgehalt von 1:100000 macht schon das Bier, falls es nicht stark gehopft ist, so gut wie ungeniefsbar. Will man ein Bier oder eine Würze auf Furfurolgehalt prüfen (die Prüfung geschieht mit Anilin und Salzsäure), so mufs man stets die ersten 5 bis 10 bis 20 cm des Destillates zur Prüfung benutzen. Destillirt man das Bier weiter, so entsteht erst in Folge des Kochens und der Concentration Furfurol, namentlich wenn, wie beim Destilliren auf dem Drahtnetz, Ueberhitzungen im Kochkolben stattfinden. Allgemein kann man sagen, dafs überhaupt kein Bier freies Furfurol enthält, weil dieses bei der Gährung durch die Hefe zerstört wird. Die Bildung des Furfurols vollzieht sich beim Maischen, sowie beim Kochen der Würze; aber sämmtliche Biere, in deren Würze Furfurol nachgewiesen war, enthielten kein Furfurol mehr. *Kühn.*

H. Schjerning. Methode zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Proteïnindividuen in Bierwürze und anderen Proteïnlösungen [2]). — Eine kurze, zusammenfassende Beschreibung der praktischen Ausführung der Trennungsmethode für die verschiedenen in Bier und Bierwürze vorhandenen Proteïnindividuen. Die bezüglichen Untersuchungen, welche als Grundlage dieser Methode dienen, sind schon früher veröffentlicht worden [3]). *Ld.*

William Frew. Die Ursachen der fauligen Gährung im Bier [4]). — Verfasser theilt mit, dafs nach seinen Untersuchungen

---

[1]) Wochenschr. Brauerei 15, 189—191. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 413—422. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 2758. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 561—562.

die faulige Gährung des Bieres durch Infection desselben mit einer wilden Hefeart veranlaſst wird, und schlägt vor, diese Hefeart, die näher beschrieben ist, Saccharomyces foetidus I zu nennen. *Kb.*

Harris Morris. Die Ursachen der fauligen Gährung (Stench) im Bier [1]). — Unter Hinweis auf die Mittheilung von Frew [2]) bemerkt der Verfasser, daſs bereits seit langer Zeit in dem Brauerei-Laboratorium von Burton-on-Trent bekannt ist, daſs der zuweilen bei der ersten Gährung des Bieres auftretende Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschieden ist von dem während der Lagerung des Bieres im Faſs oder Flasche entstehenden Geruch. Letzterer wird veranlaſst durch das Wachsthum einer speciellen Form wilder Hefe. Verfasser hat Reinculturen dieser Hefesorte gezüchtet und diese dem Biere eingeimpft. Nach wenigen Tagen zeigten sich in den Bieren die charakteristischen Merkmale der Krankheit. Das mikroskopische Bild der Reincultur dieser die Krankheit hervorrufende Hefesorte ist angegeben. *Kb.*

H. Gronwald in Berlin. Verfahren zum Pasteurisiren von Bier unter Entluftung desselben. D. R.-P. Nr. 98584 [3]). — Um den eigenthümlichen Brotgeschmack des *pasteurisirten Bieres* zu vermeiden, wird das Bier vor dem Erhitzen entluftet und darauf in Berührung mit Kohlensäure erhitzt und gekühlt. *Sd.*

H. Geogin in Brüssel. Sterilisiren von Bierwürze. D. R.-P. Nr. 99607 [4]). — Die Bierwürze wird sterilisirt, indem man sie eine gewisse Zeit auf einer Temperatur von etwa 110° in einem eigens construirten, mit feinlochigen Sieben versehenen Kochgefäſs erhält, welches nur derart abgedeckt ist, daſs es unter atmosphärischem Druck steht. *Sd.*

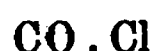
O. Emmerling. Ueber armenisches Mazun [5]). — *Mazun* ist ein aus Milch bereitetes, gegohrenes, dem Kefir ähnliches Getränk. Die Gährungserreger lassen sich hieraus in Form einer weiſsen, fettigen, käseartigen Masse gewinnen, in der sich Hefezellen, Mikrococcen und Bacillen befinden, welche weiterhin näher beschrieben werden. *Kb.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 995. — [2]) Siehe das vorangehende Referat. — [3]) Patentbl. 19, 776. — [4]) Daselbst, S. 869. — [5]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 4, II, 418—420; Ref. Chem. Centr. 69, II, 441—442.

Aether und Ester.

L. Henry. Ueber die directe Oxydation des Trichloräthoxyläthylens, $Cl_2.C:CCl(OC_2H_5)$ [1]. — Ueberläfst man *Trichlormethoxyläthylen* und *Trichloräthoxyläthylen* bei Luftzutritt sich selbst, so werden sie sauer, entwickeln Salzsäuredämpfe und bilden schliefslich Oxalsäure. Schüttelt man Trichloräthoxyläthylen mit trockenem Sauerstoff, so wird letzterer unter Erhitzung absorbirt, und es scheidet sich eine farblose, erstickend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit ab, die sich mit Wasser in Oxalsäure umwandelt. Diese Flüssigkeit hält Verfasser für das *Chlorid* des *Dichloroxalsäureäthylesters*,



$$CO.Cl$$



$$CCl_2.OC_2H_5.$$

Dieselbe zeigt keinen bestimmten Siedepunkt, sondern destillirt zwischen 100 bis 200°, wobei jedoch der gröfste Theil bei 140° übergeht. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Kb.*

John J. Sudborough und Martin E. Feilmann. Bildung und Verseifung von Estern [2]. — Nach verschiedenen Autoren [3] beeinflufst die Stellung der Substituenten sehr wesentlich die Esterification einer Säure mittelst Alkohol und Salzsäure, während die Natur der Substituenten in der Benzol- und Acrylsäurereihe dabei ohne Bedeutung ist, so dafs also die CH_3-, F-, Cl-, Br-, J-, NO_2-, OH- und COOH-Gruppen sämmtlich in gleicher Weise wirken. Bei den Fettsäuren übt hingegen die Natur der Substituenten auf die Esterification mittelst Alkohol und Salzsäure einen erheblichen Einflufs aus, denn Trimethylessigsäure liefert hierbei nur wenig Ester, während die analog constituirte Trichloressigsäure sehr leicht esterificirt wird. Diesen Unterschied führen die Verfasser auf die verschiedene Affinität der Säuren zurück, denn wie die Affinität, so nimmt auch beim Uebergang der Essigsäure in Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure die Esterificirung zu. Die am Ende einer gewissen Zeit (einer Minute, einer Stunde,

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 497—504; vgl. auch Ber. 12, 1838; JB. f. 1879, S. 311; Compt. rend. 73, 89; JB. f. 1871, S. 546. — [2]) Proc. Chem. Soc. 16. Dec. 1897; Chem. News 77, 7—8. — [3]) Menschutkin, JB. f. 1879, S. 313; V. Meyer und Sudborough, Ber. 27, 510, 1580, 3146; JB. f. 1894, S. 1421; Anschütz, Ber. 30, 2625; JB. f. 1897, S. 1267; Kellas, Zeitschr. physik. Chem. 25, 221; JB. f. 1897, S. 1982; Meyer, Ber. 28, 1259; JB. f. 1895, S. 1709; Lichty, Amer. Chem. J. 18, 590; JB. f. 1897, S. 1206.

zwei Stunden) gebildeten Ester dieser vier Säuren stehen indessen zu einander nicht im Verhältnifs der Affinitätsconstanten. Es scheint daher bei der Esterification aufser der Affinität der Säure noch ein anderer Factor mitzuwirken, den die Verfasser in der Configuration der Säuren, d. h. in der Stellung der Substituenten zur Carboxylgruppe, erblicken. Dieser letztere Factor ist sogar von gröfserer Bedeutung, als die Affinität der Säuren. Nur in Ausnahmefällen, wo die Stärke der Säuren aufserordentlich zugenommen hat, tritt der Einflufs dieses Factors bei der Esterificationsgeschwindigkeit zurück. Der wahre Effect der räumlichen Lagerung kann daher nur an Säuren mit gleicher Affinitätsconstante bestimmt werden. Nach Ansicht verschiedener Autoren [1]) sind diejenigen Ester schwer zu verseifen, welche schwer gebildet werden. Durch die Untersuchungen von Kellas wurde indessen festgestellt, dafs bei der Spaltung der Methylester monosubstituirter Benzoësäuren mittelst Alkali die o-Verbindungen am schwersten und die m-Verbindungen am leichtesten zu verseifen sind, während die p-Verbindungen eine Mittelstellung einnehmen. Andererseits ist auch bewiesen, dafs der Methylester der o-Nitrobenzoësäure leichter verseift wird als der analoge Ester der o-Nitrotoluylsäure, obgleich ersterer schwerer entsteht als letzterer. Diese und ähnliche Thatsachen zeigen, dafs auch die Verseifung der Ester nicht allein abhängig ist von der räumlichen Lagerung, sondern dafs hierbei auch die Affinität der Säure nicht ohne Belang ist. Die Verfasser haben nun die Verseifung der Aethylester der Essigsäure, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylessigsäure durch Natronlauge untersucht und dabei festgestellt, dafs hier, wo die Affinitätsconstante der Säuren sehr wenig variirt, die Unterschiede in der Verseifungsgeschwindigkeit den Erwartungen entsprechen. Am raschesten wird Essigester, dann der Propionester und Isobutterester, am langsamsten der Trimethylessigester verseift. Die chlorirten und bromirten Essigester werden dagegen rascher als Essigester verseift. Es wirken also bei der Verseifung der Ester durch Alkali dieselben zwei Factoren mit wie bei der Esterification, aber hier scheint die Stärke der Säure von gröfserem Einflufs zu sein. Bei der Verseifung mit Salzsäure [2]) kommen allerdings noch andere Factoren hinzu, da unter diesen Umständen die Ester sich nicht in der gleichen Reihe anordnen als bei der Verseifung mit Alkali.

[1]) Wegscheider, Ber. 28, 2536; Hjelt, Ber. 29, 1864; JB. f. 1896, S. 685. — [2]) Hemptinne, Zeitschr. physik. Chem. 13, 561; JB. f. 1894, S. 285; Löwenherz, Zeitschr. physik. Chem. 15, 389; JB. f. 1894, S. 286; v. Dyken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 106.

In dieser Hinsicht beabsichtigen die Verfasser, die Verseifung der alkylirten Bernsteinsäureester zu studiren. In der Discussion weist Shields darauf hin, dafs die Verfasser den Procentbetrag der Verseifung nur nach einer Minute, einer und zwei Stunden gemessen hätten, und bemerkt, dafs der Unterschied der correspondirenden Werthe, gemessen nach einer Secunde, jedenfalls noch gröfser sein würde. Zum Vergleich der Esterificationsgeschwindigkeit mit der Affinitätsconstante der Säure würde es nothwendig sein, die Geschwindigkeitsconstanten zu bestimmen. *Kb.*

Carl E. Smith. Prüfung von Handelsproben von Amylnitrit und von „spiritus aetheris nitrosi“ und eine neue Methode zu ihrer Bestimmung [1]). — Da die Unbeständigkeit der Nitrite eine häufige Controle ihrer wirklichen Zusammensetzung erfordert, wird nach Prüfung der verschiedenen dazu gebräuchlichen Methoden die folgende an die Versuche von Grützner sich anschliefsende erläutert. Die Methode gründet sich auf die Reaction $3 HNO_2 + HClO_3 = 3 HNO_3 + HCl$. Im Einzelnen werden zur Untersuchung von Aethylnitrit 5 ccm des Nitrits, 10 ccm Wasser, 5 ccm gesättigte Kaliumchloratlösung und 5 ccm Salpetersäure (10 Proc.) in einem Kolben durchgeschüttelt. Die gebildete Salzsäure wird nach Volhard titrirt. Die Untersuchung von Amylnitrit wird in derselben Weise vorgenommen, nur mufs das Amylnitrit vorher mit Alkohol verdünnt werden. Zum Schlufs werden die Analysenergebnisse einiger Handelssorten von Nitriten mitgetheilt. *Btz.*

Richard Fischer und J. A. Anderson. Amylnitrit und seine Prüfung [2]). — Die Verfasser prüften die Resultate, die man bei der gasometrischen Bestimmung von Amylnitrit (durch Messung des Stickoxydes), bei der Verseifungsmethode, bei dem Oxydationsverfahren durch Anwendung von Ferroammoniumsulfat und bei dem Chloratverfahren erhält. Bei dem Oxydationsverfahren ergeben sich die höchsten Resultate, für die Praxis ist das gasometrische Verfahren vorzuziehen, weil es bei leichter Ausführbarkeit genügend genaue Resultate liefert. Beleganalysen werden mitgetheilt. *Btz.*

Arthur Rosenheim und Otto Liebknecht. Ueber alkylschwefligsaure Salze [3]). — Die seither beobachteten Thatsachen lassen die Structur der schwefligen Säure und ihrer Salze asymmetrisch erscheinen. Die alkylschwefligsauren Salze, die in ihren Reactionen den Metallsulfiten sehr nahe stehen, sollen sich in-

[1]) Amer. J. Pharm. 70, 273—285. — [2]) Pharmaceutica Archivs 1, 189—194; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1283. — [3]) Ber. 31, 405—414.

dessen von denselben in ihrer Constitution als symmetrische Derivate des vierwerthigen Schwefels vollständig unterscheiden. In dieser Richtung haben die Verfasser diese noch wenig studirten Verbindungen näher untersucht. Bei der Verseifung des Diäthylsulfits wurden die von Warlitz[1]) gemachten Angaben nicht bestätigt gefunden, da kein alkylschwefligsaures Salz, sondern äthylsulfonsaures Salz entstand. *Aethylschwefligsaures Alkali* stellte Verfasser nun durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine kalt gehaltene Natrium- bezw. Kaliumäthylatlösung her. Die entstandenen Salze zersetzten sich aber nach dem Absaugen innerhalb kurzer Zeit. Das *methylschwefligsaure Natrium* ist jedoch viel stabiler. Ebensowenig wie das Aethylat eignen sich das Propylat, Amylat und Phenolnatrium für die Darstellung dieser Salze. Nach den angeführten Reactionen der alkylschwefligsauren Salze verhalten sich dieselben im Gegensatz zu den alkylsulfonsauren Salzen völlig wie Metallsulfite. Die bei der Bestimmung der Leitfähigkeit des methylschwefligsauren Salzes constatirten Werthe bestätigen die Einbasicität des Körpers. Das Methyl- und Aethylsalz geben dieselben Werthe, die ferner auch denen des Natriumbisulfits nahezu gleichen. Unter der Annahme der symmetrischen Structur des Diäthylsulfits nach seiner Synthese aus Thionylchlorid und Alkohol zieht nun Verfasser aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse auf die Constitution der Alkylsulfite: 1. Es finden Uebergänge von den symmetrischen Derivaten des vierwerthigen Schwefels zu den unsymmetrischen des sechswerthigen Schwefels statt. Mithin ist die Strecker'sche Reaction allein kein unanfechtbarer Beweis für die Constitutionsanalogie der Metallsulfite mit den Alkylsulfonaten. 2. Die ziemlich schwierige Verseifbarkeit des Diäthylsulfits spricht dafür, dafs es nicht als Ester der schwefligen Säure zu betrachten ist. 3. Dieser Umstand, sowie die Entstehung der Alkylsulfite aus Alkalialkoholat und Schwefeldioxyd sprechen dafür, dafs die Alkylsulfite als unsymmetrische Derivate des sechswerthigen Schwefels anzusehen sind. Diese Annahme erhält dadurch eine Stütze, dafs die Alkylsulfite in wässeriger Lösung durch Hydrolyse in Alkalibisulfite übergehen. Es ergiebt sich demnach für die Alkylsulfite die Constitution: $O_2S{<}^{O}_{R}$ Alkyl. Mit Hülfe dieser Formel werden die Reactionsverschiedenheiten der Alkylsulfite und Alkylsulfonate erklärt, insbesondere auch die Reaction zwischen Jodäthyl und

[1]) Ann. Chem. **143**, 72; JB. f. 1867, S. 556.

äthylschwefligsaurem Natrium, welche zu einem aus 3 Mol. Aethylsulfonat und 1 Mol. Jodalkali bestehenden Product führt.



$$SO_2<^{OC_2H_5}_{Na} \longrightarrow SO_2<^{ONa}_{C_2H_5}.$$ *Kb.*

P. Fritzsche. Gewinnung von Aethylschwefelsäure aus Koksofengas [1]). — Nach den Versuchen des Verfassers wird Aethylen beim Schütteln mit Schwefelsäure quantitativ absorbirt. Unterwirft man alsdann die mit Wasser verdünnte Säure der Destillation und destillirt die erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten wiederholt zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Pottasche, so kann aus dem im Destillate durch Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst eines eigens für diese Zwecke construirten Pyknometers aufgefundenen Alkohol die Aethylenmenge berechnet werden. Nach diesem Verfahren wurde in benzolfreien Koksofengasen das Aethylen quantitativ ermittelt. Aufserdem sind die Versuche mitgetheilt, welche in der Absicht unternommen wurden, um die Absorption des Aethylens durch Schwefelsäure unter erhöhtem Druck zu beschleunigen. Der hierzu verwendete Apparat ist eingehend beschrieben. Aus den Versuchsresultaten ergeben sich folgende Thatsachen: das Aethylen von Koksofen-, Schweel- oder ähnlichen Gasen läfst sich vollständig in Form von Aethylschwefelsäure nutzbar machen. Die zur Absorption dienende Schwefelsäure kann so weit ausgenutzt werden, als es für die ökonomische Verwendung der Reaction erforderlich ist. Die Compression des Gases übt keine so wesentliche Beschleunigung der Aethylenaufnahme durch kalte, concentrirte Schwefelsäure aus, dafs sie mit Vortheil auf Gase von geringem Aethylengehalt, wie Koksofen- oder Schweelgas, anzuwenden wäre. Durch erhöhte Temperatur [2]) wird dagegen die Beschleunigung der Absorption sehr begünstigt. Der aus der Aethylschwefelsäure erhaltene Alkohol ist zwar noch nicht eingehend untersucht worden, aber aus den Siedepunktsbestimmungen ergiebt sich, dafs keine wesentlichen Mengen von Propyl- oder Isopropylalkohol darin enthalten sind. Bei der Ueberführung des wasserfreien Rohalkohols in Diäthyläther wurden nur geringe Mengen von über 40° siedenden Producten erhalten. *Kb.*

J. Cavalier. Verseifungsgeschwindigkeit der Phosphorsäureester [3]). — Zum Vergleich hinsichtlich ihrer Stabilität wurden die drei Phosphorsäureester desselben Alkohols mit Wasser unter

---

[1]) Chem. Ind. 21, 27—34; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1185. — [2]) Chem. Ind. 20, 266; JB. f. 1897, S. 1138. — [3]) Compt. rend. 127, 114—116.

gleichen Bedingungen verseift und die Geschwindigkeit dieser Reaction gemessen. Es wurde mit Lösungen, die 1 Mol. des Esters in 10 Liter Wasser enthielten, und bei 88° operirt. Die Verseifungsgeschwindigkeit, d. h. die Anzahl der Moleküle, welche in einer Stunde in einer 1 Mol. enthaltenden Lösung zersetzt werden, beträgt:

	$R = CH_3$	$R = C_2H_5$	$R = C_3H_5$
PO_4R_3	0,0632	0,0114	—
PO_4R_2H	0,0036	0,0015	0,0191
PO_4RH_2	0,0056	0,0032	0,0055

Die Verseifungsgeschwindigkeit wechselt sehr rasch mit der Temperatur. Dieselbe ist bei 88° etwa 100 mal gröfser als bei 44°. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Ester in wässeriger Lösung praktisch unzersetzt. Die Zersetzung des Triesters durch Basen (Baryt) geht viel rascher vor sich, als durch Wasser. Die sauren Ester werden dagegen durch Wasser rascher verseift, als durch Basen. Die Salze der Ester sind in wässeriger oder alkalischer Lösung selbst bei einer Temperatur von 90° praktisch nicht zersetzt. *Kb.*

J. Cavalier. Neutralisationswärmen der sauren Phosphorsäureester [1]). — Verfasser hat die Neutralisationswärme des *Monomethyl-*, *Monoäthyl-* und *Monoallylphosphorsäureesters*, sowie der entsprechenden Dialkylphosphorsäureester festgestellt. Aus den Resultaten geht hervor, dafs in der Phosphorsäure oder in dem primären Ester derselben beim Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Alkoholradical die bestehende Säurefunction nicht vermindert wird. Diese Verminderung tritt aber ein beim Ersatz des Wasserstoffs durch ein Metall. *Kb.*

J. Cavalier. Ueber die Phosphorsäuremonoester [2]). — Die Resultate der Untersuchung haben ergeben, dafs bei der Sättigung des *Monomethyl-*, *Monoäthyl-*, *Monoallyl-* oder *Monoglycerophosphorsäureesters* mit einem dritten Molekül einer Base die Wärmeentwickelung stets sehr gering ist. Die neutralen Alkalioder Erdalkalisalze sind demnach in Lösung wenig oder gar nicht dissociirt, was mit dem raschen Farbenumschlag in Gegenwart

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 956—959; Compt. rend. **126**, 1142—1144, 1214—1215; vgl. auch Compt. rend. **118**, 1275; JB. f. 1894, S. 809; Bull. soc. chim. [3] **13**, 885; JB. f. 1895, S. 1029. — [2]) Compt. rend. **126**, 1285—1287.

von Phenolphtaleïn übereinstimmt. Die von Belugou[1]) beobachteten Neutralisationswärmen des Monoäthylphosphorsäureesters stimmen theilweise mit den früheren Beobachtungen des Verfassers[2]) überein. Belugou findet nur für das dritte Molekül der Base eine gröfsere Neutralisationswärme und führt dies auf eine partielle Verseifung des Esters zurück. Verfasser kann indessen dieser Ansicht nicht beipflichten. *Kb.*

J. Cavalier. Mafsanalytische Bestimmung eines Gemenges von sauren Phosphorsäureestern und Phosphorsäure[3]). — Eine Mischung von Phosphorsäure und den beiden sauren Phosphorsäureestern, PO_4RH_2, PO_4R_2H, kann mit genügender Genauigkeit auf Grund der nachstehenden Thatsachen mafsanalytisch bestimmt werden: 1. Der saure Diester, PO_4R_2H, reagirt sauer gegen Methylorange und Phenolphtaleïn und wird durch 1 Mol. Alkali neutralisirt. 2. Der saure Monoester, PO_4RH_2, wird neutral gegen Methylorange nach Zusatz von 1 Mol. Alkali, gegen Phenolphtaleïn nach Zusatz von 2 Mol. Alkali. Das neutrale, so dargestellte Baryumsalz ist in Wasser löslich. 3. Phosphorsäure verhält sich gegen die beiden Indicatoren genau wie der vorausgehende Ester. Um sie mit Barythydrat zu titriren, mufs man die von Joly[4]) angegebenen Bedingungen einhalten, d. h. man mufs zunächst kalt gegen Methylorange titriren, dann auf 60° erwärmen und gegen Phenolphtaleïn zu Ende titriren, wobei sich Baryumphosphat, PO_4BaH, abscheidet und der Farbenumschlag sehr scharf ist. Die Ausführung ist nun folgende: Man fügt zu dem Gemisch der drei Säuren, PO_4R_2H, PO_4RH_2, PO_4H_3, in der Kälte titrirtes Barytwasser. Der Farbenumschlag von Methylorange giebt die Gesammtmenge der drei Säuren an. Die Titration wird nun in der Wärme gegen Phenolphtaleïn vollendet, wodurch die Gesammtmenge der beiden mehrbasischen Säuren angezeigt wird. Man trennt nun vom ausgeschiedenen Baryumphosphat. Der Niederschlag und die Flüssigkeit werden mit einer gemessenen Menge titrirter Salzsäure versetzt. In jeder der beiden sauren Lösungen erfährt man nun die mehrbasische Säure, indem man die vom Uebergang der Neutralität gegen Methylorange zur Neutralität gegen Phenolphtaleïn nöthige Menge Barytwasser, wie oben, bestimmt. Die Summe der beiden so getrennt gefundenen Quantitäten mufs der Totalmenge der mehrbasischen Säuren nach der

---

[1]) Vgl. das bezügl. Ref. in diesem JB., S. 970. — [2]) Compt. rend. **118**, 1275; JB. f. 1894, S. 809. — [3]) Compt. rend. **127**, 60—61. — [4]) Daselbst **94**, 529; JB. f. 1882, S. 21; Compt. rend. **102**, 316; JB. f. 1886, S. 353.

obigen Titration gleich sein. Während der Dauer der Operationen tritt keine Aenderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit durch Verseifung ein. *Kb.*

J. Cavalier. Ueber die Phosphorsäuremethylester [1]). — Trägt man Phosphorsäureanhydrid in eine Mischung von Methylalkohol und Aether ein, so entstehen Monomethyl- und Dimethylphosphorsäure, $P_2O_5 + 3\,CH_3OH = PO_4(CH_3)H_2 + PO_4(CH_3)_2H$. Zur Trennung der Säuren verjagt man den Aether, fügt Wasser zu, sättigt mit Baryumcarbonat und neutralisirt schliefslich mit Barytwasser in Gegenwart von Phenolphtaleïn. Hierbei fällt Baryumphosphat aus, im Filtrat scheidet sich nach genügendem Eindampfen das in der Wärme schwer lösliche neutrale *Baryummonomethylphosphat* in Flittern aus. Die Mutterlaugen hiervon geben nach genügender Concentration beim Abkühlen eine gelbliche, leicht lösliche, schlecht krystallisirte Masse von *Baryumdimethylphosphat.* Das in der Hitze ausfallende *Baryummonomethylphosphat* enthält 1 Mol. Wasser und löst sich in kaltem Wasser leichter, als in heifsem. Die Monomethylphosphorsäure verhält sich gegenüber Methylorange und Phenolphtaleïn wie die Phosphorsäure, was auch für Aethyl-, Allyl- und Glycerophosphorsäure von anderen Autoren constatirt wurde. Aus dem neutralen Baryumsalz erhält man durch Neutralisiren mit Schwefelsäure in Gegenwart von Methylorange das *saure Salz*, $[PO_4(CH_3).H]_2Ba + H_2O$, welches nach genügender Concentration auskrystallisirt. Die Löslichkeit des sauren Salzes in Wasser ist 30 mal gröfser, als die des neutralen Salzes. Die nachbenannten sauren Salze der Alkalien und Erdalkalien wurden erhalten durch Sättigung einer Lösung von Monomethylphosphorsäure mit der Base oder dem Carbonat in Gegenwart von Methylorange und Verdampfen der Lösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur: das *saure Strontiummonomethylphosphat*, $[PO_4(CH_3)H]_2Sr.H_2O$, weifse Flitter; das *Calciumsalz*, $[PO_4(CH_3)H]_2.Ca$; das *Kaliumsalz*, $PO_4(CH_3)HK$, harte, nicht zerfliefsliche Krystalle; das *Ammoniumsalz*, $PO_4(CH_3).H.NH_4$, kleine Blättchen, unter 100° schmelzend unter Verlust von Ammoniak; das *Natriumsalz*, $PO_4(CH_3).H.Na$, sehr leicht lösliche und zerfliefsliche Krystalle. Alle diese Salze gehen beim Erhitzen in Metaphosphate über. Das erwähnte Baryumsalz der Dimethylphosphorsäure wird zur Reinigung am besten in das Bleisalz ver-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 883—887; vgl. Lossen u. Köhler, Ann. Chem. 262, 195; JB. f. 1891, S. 1589; Schiff, Ann. Chem. 102, 307; JB. f. 1857, S. 433.

wandelt, das aus Wasser in feinen, farblosen, wasserfreien Nadeln krystallisirt, bei 155° schmilzt und sich bei 225° im Sinne der Gleichung $[PO_4(CH_3)_2]_2Pb = PO_4(CH_3)_3 + PO_4(CH_3)Pb$ zersetzt. Eine wässerige Lösung der *Dimethylphosphorsäure* erhält man durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Entfernung des letzteren durch einen Luftstrom unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung. Der *Trimethylphosphorsäureester* [1]) ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit. *d* bei 0° = 1,2365; bei 15° = 1,2195. Siedepunkt unter 24 mm Druck bei 85°, unter 36 mm Druck bei 97°, unter 60 mm Druck bei 110°, unter 762 mm Druck bei 192°. *Kb.*

G. Belugou. Neutralisationswärmen der Aethylphosphorsäure [2]). — Im Anschlufs an eine frühere Untersuchung [3]) über die Glycerophosphorsäure hat Verfasser die Neutralisationswärme der *Aethylphosphorsäure* bestimmt und dabei folgende Werthe gefunden:

$PO_4(C_2H_5)H$. 1 Mol. = 6 Liter. KHO . 1 Mol. = 2 Liter.

$PO_4C_2H_5H_2$ gel. + KHO gel. = $PO_4C_2H_5KH$ gel. + H_2O . . . + 15,5 Cal.
$PO_4C_2H_5KH$ gel. + KHO gel. = $PO_4C_2H_5K_2$ gel. + H_2O . . . + 13,8 „
$PO_4C_2H_5K_2$ gel. + KHO gel. . . . . + 2,8 „

Aus den Resultaten werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Die Esterification der Phosphorsäure durch 1 Mol. Alkohol vollzieht sich auf Kosten der Alkoholfunction, indem zwei, eine stärkere und eine schwächere, Säurefunctionen bestehen bleiben. 2. Die mit dem zweiten Molekül Alkali entwickelte Wärmemenge ist bei den Alkylphosphorsäuren gröfser, als bei der Phosphorsäure. Demnach scheinen die Dikaliummonoalkylphosphate in wässeriger Lösung weniger dissociirt zu sein, als die correspondirenden Phosphate. 3. Die Oxyhydryle des Glycerins in der Glycerophosphorsäure beeinflussen nicht die beiden sauren Functionen derselben. 4. Die Aethylphosphorsäure verhält sich gegen Helianthin und Phenolphtaleïn wie Phosphorsäure und Glycerophosphorsäure und kann demnach volumetrisch bestimmt werden. *Kb.*

Albert Morel. Ueber gemischte Aethylphenylphosphate [4]). — Die gemischten fettaromatischen Kohlensäureester [5]) werden erhalten durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Alkaliphenolate oder durch Einwirkung des Kohlensäurediphenylesters

---

[1]) Vgl. Weger, Ann. Chem. 221, 90; JB. f. 1883, S. 69. — [2]) Compt. rend. 126, 1151—1152. — [3]) Daselbst 125, 1040; JB. f. 1897, S. 1187. — [4]) Compt. rend. 127, 1023—1025. — [5]) Vgl. Bender, Ber. 19, 2265, 2950; JB. f. 1886, S. 1223 und Cazeneuve-Morel, in diesem JB., S. 978.

auf Alkoholate oder auf Alkohole in Gegenwart von organischen Basen. Verfasser hat untersucht, ob sich auf analoge Weise aus Monochlor- oder Dichloralkylphosphorsäureester und Phenolaten oder aus Phosphorsäuretriphenylester und Alkoholaten die noch unbekannten fettaromatischen Phosphorsäureester darstellen lassen. Die Versuchsresultate bestätigten dies. Erhitzt man *Phosphorsäuredichloräthylester*, der durch Eintropfen von Phosphoroxychlorid in auf 0° abgekühlten absoluten Alkohol dargestellt wurde, mit Phenol auf 110°, so entsteht nur Phenetol, da durch die freiwerdende Salzsäure der Ester verseift wird. Läfst man dagegen den Dichlorester auf trockenes Phenolnatrium unter Eiskühlung auftropfen, so findet anfangs eine sehr lebhafte Reaction statt, und die erhaltene teigartige Masse enthält den *Phosphorsäurediphenyläthylester*, $PO(OC_6H_5)_2OC_2H_5$, der nach dem Waschen der Masse und Trocknen abdestillirt werden kann. Derselbe bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Oel, das unter 70 mm Druck bei 250 bis 263° siedet, aber unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirt. Auf analoge Weise wurde aus Phosphorsäuremonochlordiäthylester und Phenolnatrium der *Phosphorsäurephenyldiäthylester* dargestellt, der dem Diphenyläthylester sehr ähnlich ist und unter 70 mm Druck bei 210 bis 230° siedet.
Kb.

Adrian und Trillat. Ueber Calciumglycerophosphat und über die Bestimmung neutraler Glycerophosphate [1]. — Nach den Untersuchungen der Verfasser läfst sich *Calciumglycerophosphat*, das seither immer als amorphes Pulver beschrieben wurde, in krystallinischem Zustande gewinnen, wenn man das Handelsproduct von seinem Glyceringehalt, sowie anderen Verunreinigungen befreit und dann aus wässeriger Lösung in der Wärme ausscheidet. Der Niederschlag besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen regulären Nadeln, die sich an der Luft allmählich deformiren und schliefslich in ein amorphes Pulver zerfallen. Das auf diese Weise hergestellte Salz ist nach scharfem Trocknen wasserfrei und besitzt die Zusammensetzung $PO_4.C_3H_5(OH)_2.Ca$. Demnach existirt das Calciumglycerophosphat, ebenso wie andere Glycerophosphate, z. B. das Kupfersalz, als wasserfreies Salz. Die Ausscheidung des Calciumsalzes aus wässeriger Lösung beim Erwärmen beginnt bereits bei 32° und ist beim Kochen vollständig. Mittelst dieser Eigenschaft läfst sich das Product leicht von den

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 263—266; J. Pharm. Chim. [6] 7, 163—165 u. 225—226; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1188.

häufigen Verunreinigungen, wie Glycerin, Glycerinphosphorsäure und Phosphorsäure befreien, da selbst durch längeres Kochen, entgegen der allgemeinen Ansicht, das Kalksalz nicht zersetzt wird. Die volumetrische Bestimmung der neutralen Glycerophosphate gründet sich auf die Reaction zwischen dem fraglichen Salz und n-Schwefelsäure in Gegenwart von Helianthin, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken läfst: $2 PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . Ca + H_2SO_4 = Ca[PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . H]_2 + CaSO_4$. Man löst zu diesem Zwecke etwa 1 g des Salzes in 400 ccm kalten destillirten Wassers und titrirt nach Zusatz von Helianthin mit n-Schwefelsäure. Die Gegenwart von Glycerin beeinträchtigt diese Titration nicht. Ein Gehalt an Phosphorsäure läfst sich ermitteln, wenn man in verdünnter Lösung und in Gegenwart von Helianthin und Phenolphtaleïn mit Lauge titrirt, da Phosphorsäure beim Neutralisiren gegen Helianthin 1 Mol. KHO und gegen Phenolphtaleïn 2 Mol. KHO bedarf. In gleicher Weise läfst sich die Phosphorsäure in Gegenwart von Glycerin, eines sauren und eines neutralen Glycerophosphates oder umgekehrt ermitteln. Auch kann man den Gehalt an saurem Glycerophosphat in Gegenwart von freier Phosphorsäure bestimmen, wenn man von der Acidität gegenüber Phenolphtaleïn das Doppelte der Acidität gegenüber Helianthin abzieht. *Kb.*

Adrian und Trillat. Beitrag zur Kenntnifs der Reaction der Phosphorsäure auf Glycerin [1]). — Nach den Untersuchungen der Verfasser ist es bis jetzt noch nicht möglich, reine Glycerinphosphorsäure darzustellen, da sich diese Säure in der Wärme und selbst beim Concentriren im Vacuum in seine Componenten zersetzt. Es geht weiter aus den Versuchen hervor, dafs die Reaction zwischen Phosphorsäure und Glycerin eine begrenzte ist. Es bildet sich dabei neben Glycerinphosphorsäure, deren Menge anfänglich sehr rasch wächst, wenigstens ein *Diester*, der aus 1 Mol. Säure und 2 Mol. Glycerin entsteht, sich gegen Indicatoren neutral verhält und in der Kälte sehr langsam durch Alkalicarbonate in Glycerinphosphorsäure zerlegt wird. *Kb.*

Adrian und Trillat. Ueber saure Glycerophosphate [2]). — Wie die Phosphorsäure giebt auch die Glycerinphosphorsäure eine Reihe saurer Salze. Fügt man zur Lösung von *Baryumglycerophosphat* in Gegenwart von Helianthin verdünnte Schwefelsäure

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 266—270; J. Pharm. Chim. [6] 7, 226—230. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 455—459; Compt. rend. 126, 1215—1218; 127, 874; J. Pharm. Chim. [6] 7, 527—532.

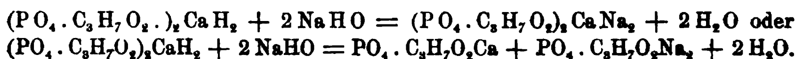
bis zum Farbenumschlag des Indicators, so bildet sich nicht die erwartete, freie Glycerinphosphorsäure, sondern ein saures Salz. $2 PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . Ba + H_2SO_4 = BaSO_4 + [PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . H]_2 Ba$. Durch Umsetzung dieses Baryumsalzes mit anderen löslichen Sulfaten lassen sich weitere saure Salze darstellen. Nach dem ersteren Verfahren wurde das *saure Baryumglycerophosphat* dargestellt und aus dem Filtrate des Baryumsulfates mit Alkohol als gelatinöse Masse gefällt. Durch Trocknen bei 120 bis 130° geht es in ein weifses, hygroskopisches Pulver über, das sich leicht in Wasser löst. Nach dem zweiten Verfahren wurde das *saure Zinkglycerophosphat* dargestellt und ebenfalls aus dem Filtrate des Baryumsulfates durch Alkohol gefällt. Es bildet nach dem Trocknen bei 120 bis 130° ein weifses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver. In derselben Weise wurde noch das *saure Magnesiumglycerophosphat* erhalten. Beim Erwärmen in wässeriger Lösung zersetzen sich die sauren Glycerophosphate und unterscheiden sich von den neutralen und sauren Phosphaten wie die neutralen Glycerophosphate. Mit Ammoniummolybdat und Uranacetat geben sie erst nach längerem Kochen Niederschläge. Durch Bleiacetat wird ein weifser, in Essigsäure löslicher Niederschlag gefällt, während Silbernitrat, Eisenchlorid und Wismuthnitrat in salpetersaurer Lösung keine Fällungen erzeugen. Von den neutralen Glycerophosphaten unterscheiden sich die sauren Salze dadurch, dafs sie in concentrirter Lösung weder durch Baryumchlorid noch Calciumchlorid gefällt werden. Die sauren Salze eignen sich auch zur Darstellung von Salzen mit organischen Basen. Die Bestimmung geschieht durch Titriren mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn. *Kb.*

Adrian und Trillat. Ueber organische Glycerophosphate [1]). — Zur Darstellung dieser Salze wurde das gelöste saure Calciumglycerophosphat (vgl. das vorangehende Referat) mit einem Ueberschufs der organischen Base und Alkohol einige Minuten erhitzt. Es scheidet sich hierbei das neutrale Kalksalz ab. Das Filtrat wird bei möglichst niederer Temperatur concentrirt und schliefslich im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet. Der mit wenig Wasser aufgenommene Rückstand wird dann mehrmals mit Aether extrahirt, von neuem eingetrocknet und mit Alkohol verrieben. Diese letztere Behandlung wiederholt man zweimal und trocknet schliefslich die alkoholische Lösung bei 50 bis 60° ein. $[PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . H]_2 Ca + 2 C_{17}H_{21}NO_4$ (Cocaïn)

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 684—688; J. Pharm. Chim. [6] 8, 158—163.

$= PO_4C_3H_5(OH)_2 . (HC_{17}H_{21}NO_4)_2 + PO_4C_3H_5(OH)_2Ca$. Die starken Basen, wie Chinin und Cocaïn, scheinen in dem sauren Calciumglycerophosphat vollständig den Kalk zu ersetzen im Sinne der obigen Gleichung, während die schwächeren Basen nur ein in Alkohol schwer lösliches Product von der Formel $[PO_4C_3H_5(OH)_2 . H . Base]_2Ca$ bilden. *Cocaïnglycerophosphat* und *Chininglycerophosphat* sind beide amorph. Von den erwähnten Doppelsalzen wurden dargestellt das *Phenylhydrazincalciumsalz*, $[PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . HC_6H_5N_2H_3]_2Ca$, das *Pyridincalciumsalz*, $[PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . HC_5H_5N]_2Ca$, das *Chinolincalciumsalz*, $[PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . HC_9H_7N]_2Ca$, und das *Anilincalciumsalz*, $[PO_4 . C_3H_5(OH)_2 . HC_6H_5NH_2]_2Ca$. Diese Doppelsalze sind ebenfalls amorph. In trockenem Zustande sind beide Arten von Salzen beständig, dagegen zersetzen sie sich rasch beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Phosphate. Das Chinin- und das Cocaïnglycerophosphat sind in Alkohol leicht, in Wasser wenig, in Aether unlöslich. Die Doppelsalze sind in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Die organischen Glycerophosphate besitzen sowohl die charakteristischen allgemeinen Eigenschaften der Glycerophosphate, wie auch gleichzeitig diejenigen der betreffenden Basen.
Kb.

A. Astruc. Beitrag zum Studium der Glycerophosphate [1]. — Der quantitativen Bestimmung des Calciumglycerophosphates liegen folgende Reactionen zu Grunde:


$$(PO_4 . C_3H_7O_2 .)_2CaH_2 + 2NaHO = (PO_4 . C_3H_7O_2)_2CaNa_2 + 2H_2O \text{ oder}$$
$$(PO_4 . C_3H_7O_2)_2CaH_2 + 2NaHO = PO_4 . C_3H_7O_2Ca + PO_4 . C_3H_7O_2Na_2 + 2H_2O.$$

Zur Ausführung der Analyse fügt man zu einem gemessenen Volum der Glycerophosphatlösung soviel Salz- oder Schwefelsäure, bis neutrale Reaction gegen Methylorange eingetreten ist, und titrirt nun mit Lauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Nach obigen Gleichungen wird aus dem Verbrauch an Lauge der Gehalt an Phosphorsäure berechnet. Die Kaliumglycerophosphate scheinen sich während ihrer Darstellung zu zersetzen, was sich aus dem Verhalten gegen Phenolphtaleïn ergiebt. *Kb.*

H. Imbert und J. Pagès. Kritische Studie der Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Glycerophosphate [2]. — Die Verfasser bemerken unter Hinweis auf eine frühere Untersuchung [3], dafs sich Glycerinphosphorsäure gegen Helianthin und Phenolphtaleïn wie Phosphorsäure verhält. Inzwischen sei dies auch

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 5—8. — [2]) Daselbst, S. 378—384. — [3]) Vgl. Astruc, das vorangehende Referat, und JB. f. 1897, S. 1187.

von anderer Seite bestätigt worden. Lackmus sei für diesen Zweck wegen der Unsicherheit im Erkennen des Endresultates nicht brauchbar. Es läfst sich nun auch Phosphorsäure oder ein lösliches Phosphat in der Glycerinphosphorsäure, bezw. einem Glycerophosphat titrimetrisch bestimmen. Das gegen Helianthin neutrale, primäre Phosphat verbraucht nämlich beim Neutralisiren gegen Phenolphtaleïn mit Lauge in Gegenwart von Calciumchlorid 2 Mol. NaHO: $2 PO_4H_2Na + 3 CaCl_2 + 4 NaHO = (PO_4)_2Ca_3 + 6 NaCl + 4 H_2O$. Das primäre Glycerophosphat aber sowohl in Gegenwart, als Abwesenheit von Calciumchlorid nur 1 Mol. NaHO: $2 PO_4.C_3H_5(OH)_2.H.Na + 2 CaCl_2 + 2 NaHO = 2 PO_4.C_3H_5(OH)_2.Ca + 4 NaCl + 2 H_2O$. Titrirt man nun die Mischung des primären Phosphates und Glycerophosphates zunächst ohne und dann in Gegenwart von überschüssigem Calciumchlorid, so kann leicht aus der im zweiten Fall mehr verbrauchten Lauge der Gehalt an Phosphat berechnet werden; denn 1 Mol. NaHO entspricht 1 Mol. H_3PO_4. Es hat sich indessen herausgestellt, dafs beim Zufügen von Alkali zu dem primären Phosphat in Gegenwart von Calciumsalz mehr Alkali verbraucht wird, als die Theorie verlangt, und die Rosafärbung des Helianthins sehr langsam verschwindet, was auf die Bildung von Polycalciumphosphaten zurückgeführt wird. Diese Schwierigkeiten suchen die Verfasser auf folgende Weise zu umgehen: Zu einem gemessenen Volumen einer Phosphatlösung fügen sie einen Ueberschufs von Calciumchlorid und neutralisiren mit einer Säure gegen Helianthin. Hierauf geben sie Phenolphtaleïn und einen gemessenen Ueberschufs von Lauge zu und titriren die Lauge bis zum Eintritt der gelben Färbung des Helianthins zurück. Bei diesem Moment soll ein der Flüssigkeit entnommener Tropfen eine Lösung von Phenolphtaleïn noch schwach rosa färben. Auf diese Weise läfst sich auch leicht in den Handelsglycerophosphaten ein Gehalt an Alkalicarbonat feststellen. Das Verfahren gilt allgemein und kann zur Bestimmung des Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- und selbst des Fe-Glycerophosphates verwendet werden. Im letzteren Salz wird das Eisen zunächst durch überschüssiges Kali bei mäfsiger Temperatur gefällt und gewaschen. Das Filtrat wird dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und ein aliquoter Theil desselben in Gegenwart von Phenolnaphtaleïn neutralisirt. Die Phosphate lassen sich nach dem beschriebenen Verfahren in den Glycerophosphaten nur bestimmen bei mehr als 5 Proc., unter dieser Grenze wird die Analyse weniger genau. Die Anwesenheit von Boraten und Silicaten beeinflufst die Resultate. *Kb.*

E. Fallières. Titration der Glycerinphosphate[1]). — Die volumetrische Bestimmung der Glycerinphosphate ist fast gleichzeitig vom Verfasser, sowie von Imbert und Astruc[2]) vorgeschlagen worden. Die Säure verhält sich beim Neutralisiren mit Lauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn als zweibasische Säure. 1 ccm $^1/_{10}$ - Normal - Kalilauge = 0,0086 g Glycerinphosphorsäure. Zur Bestimmung der freien Säure, welche nicht krystallisirbar ist und in Form einer mehr oder weniger concentrirten Lösung vorkommt, löst man 2 g in Wasser zu 100 ccm und neutralisirt hiervon ein gemessenes Volum mit $^1/_{10}$-Normallauge. Zur Bestimmung des Calciumglycerinphosphates, $Ca.C_3H_7PO_6.2H_2O$, löst Verfasser 0,2 g desselben in wenig Wasser, fügt 20 ccm $^1/_{10}$ - Normal - Oxalsäure zu und verdünnt auf 100 ccm. Nach einiger Zeit filtrirt man und neutralisirt 50 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$ - Normallauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn. Die verbrauchte Lauge, multiplicirt mit 2, ist = N. Der gefällte oxalsaure Kalk wird nach dem Waschen in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit $^1/_{10}$-Normal-Chamäleonlösung titrirt. Die verbrauchte Menge ist = P. $[(N + P) - 20] . 0,0086 . 5 . 100$ ergiebt den Procentgehalt an Glycerinphosphorsäure im verwendeten Kalksalz. Andererseits ergiebt $P . 0,0028$ den Gehalt an Calcium. Bezüglich der volumetrischen Bestimmung des Kalium-, Natrium- und Magnesiumglycerophosphates wird auf das Original verwiesen. *Kb.*

N. A. Orloff. Ueber die Reaction des Lecithins mit dem Alloxan[3]). — Um das Lecithin zu oxydiren, wandte Verfasser die Einwirkung von Alloxan an, fand jedoch nicht mit Sicherheit das erwartete Oxydationsproduct — *das Betaïn.* Jedoch kann die Reaction als qualitative Probe auf das Lecithin dienen. Werden alkoholische Lösungen von Lecithin und Alloxan vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit bald rosa und roth. Die Färbung wird mit der Zeit immer dunkler und schliefslich fällt ein rother, in Wasser leicht löslicher Niederschlag aus, der sich beim Verdampfen der Lösung zu einem braunen Pulver zersetzt. Durch Ammoniak wird seine Farbe nicht geändert; Bleiacetat und Ammoniak fällt aus seiner Lösung einen violetten oder blauen Niederschlag. Beim Erwärmen vollzieht sich obige Reaction fast momentan. Cholesterin und Fette geben dieselbe Reaction nur beim Erwärmen und in viel schwächerem Grade. *Tit.*

---

[1]) Bull. soc. pharm. de Bordeaux 1897; Ref. J. Pharm. Chim. [6] 7, 234—236. — [2]) Compt. rend. 125, 1039; JB. f. 1897, S. 1187. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 20, 283—284.

Edmund C. Shorey. Die Lecithine des Zuckerrohres [1]). — Nachdem in der Melasse des Zuckerrohres die Albuminoide durch Kupferhydroxyd gefällt sind, lassen sich aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrate von neuem durch eine Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium in verdünnter Schwefelsäure stickstoffhaltige, flockige, chokoladefarbene Niederschläge erhalten. Die getrockneten Niederschläge wurden mit Soda gemischt und mit 90 proc. Alkohol extrahirt. Die dunkelrothe, alkoholische Lösung hinterliefs nach dem Verdampfen im Vacuum einen Rückstand, der mit wenig Wasser aufgenommen wurde. Die dunkelrothe, trübe, wässerige Lösung wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die erhaltene schwach gelbe, ätherische Lösung liefs nach dem Verdampfen des Aethers einen hellgelben, durchsichtigen, wachsähnlichen Körper zurück, der Lecithin war. Zur Bestimmung der im Lecithin enthaltenen Fettsäuren wurde dasselbe mit Baryumoxyd verseift. Die erhaltenen Baryumsalze wurden mit Schwefelsäure in die freien Säuren und letztere mit Bleiacetat in die Bleisalze verwandelt, die sich mit Aether trennen liefsen. Aus dem in Aether löslichen Theil wurde Oelsäure, aus dem unlöslichen Theil ein Gemenge fester Fettsäuren vom Schmelzp. 65°, das wahrscheinlich Stearin- und Palmitinsäure enthielt, isolirt. Die bei der Zersetzung des Zuckerrohrlecithins erhaltenen Alkaloide waren Betaïn und Cholin. Verfasser läfst es vorerst unentschieden, ob diese Alkaloide im Zuckerrohr im freien Zustande existiren oder als Zersetzungsproducte des Lecithins auftreten. In dem mit Natriumphosphorwolframat erhaltenen Niederschlage sind noch andere stickstoffhaltige Körper enthalten, deren Natur indessen noch nicht festgestellt wurde, und aufserdem ein stickstofffreier, glycosidartiger Farbstoff. Die Anwesenheit von Lecithin im Zuckerrohrsaft beeinflufst die Ausbeute an Zucker fast nicht. Eine partielle Fällung des Lecithins tritt schon bei der Klärung des Saftes ein. Das Lecithin ist für die Zuckerfabrikation nur insofern von Interesse, als sich in den für die Concentration des Zuckerrohrsaftes dienenden Eindampfkesseln in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Lecithins stets Fettschichten absetzen, welche die Verdunstung sehr beeinträchtigen. Die Zersetzung des Lecithins geht in neutraler Lösung beim Kochen langsam, in alkalischer Lösung sehr rasch vor sich. *Kb.*

H. Copaux. Beitrag zur Kenntnifs der Borsäureester. Eigenschaften des Borsäuretriäthylesters [2]). — Der Borsäuretriäthylester

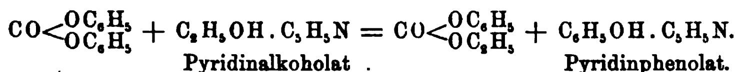
[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 113—118. — [2]) Compt. rend. 127, 719—722; J. Pharm. Chim. [6] 8, 559—560.

wird am besten dargestellt durch Erhitzen von Bortrioxyd mit absolutem Alkohol im Autoclav auf 120° während 24 Stunden. Der Ester ist eine farblose, dem Alkohol ähnliche, nicht leitende, mit grüner Flamme brennende Flüssigkeit. Siedep. 119,5°. *d* bei 0° = 0,887. Beim Einleiten von Chlor in der Kälte werden 5 Atome Chlor aufgenommen, wobei sich die Flüssigkeit plötzlich in eine gelatinöse Masse verwandelt, die bei geringer Erwärmung leicht verkohlt. Diese Verbindung liefert bei der Behandlung mit Kalilauge Trichloräther. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf den Borsäureester entsteht die Verbindung $B(OC_2H_5)_3 + C_2H_5ONa$, welche nach dem Verdampfen des Alkohols im Vacuum als weißes, krystallinisches, hygroskopisches, in Wasser unter Zersetzung sehr leicht lösliches Pulver zurückbleibt. Diese Verbindung ist indessen kein einfaches Additionsproduct, da sie sowohl beim Erhitzen auf 200° keinen Borsäureester abgiebt und oberhalb dieser Temperatur verkohlt, ohne zu schmelzen, als auch mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr bei 140° keinen Aether liefert. Verfasser hält diese Verbindung für ein Derivat des fünfwerthigen Bors mit der Formel $Na.B.(OC_2H_5)_4$. Bei der Einwirkung von geschmolzenem Natriumhydroxyd oder Baryumoxyd in alkoholischer Lösung auf den Borsäureester bilden sich beständige, gegen Aethyljodid inactive Verbindungen. Der Borsäureester hat die Tendenz, unter Verlust von Aethyloxyd in Borsäuremonoäthylester überzugehen. *Kb.*

P. Cazeneuve und Albert Morel. Ueber eine allgemeine Darstellungsmethode von gemischten Kohlensäureestern der Fettreihe und der aromatischen Reihe [1]. — Diese gemischten Kohlensäureester entstehen, wenn man auf die neutralen Kohlensäurephenylester die Natrium- oder Kaliumalkoholate oder in gewissen Fällen die alkoholischen Lösungen von organischen Basen einwirken läßt. Die Verfasser haben auf diese Weise die gemischten Kohlensäurephenylester des Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und des Allylalkohols dargestellt. Von organischen Basen eignen sich für diesen Zweck Harnstoff, Anilin, sulfanilsaures Natrium, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin, Tetrahydrochinolin und Dimethylpiperazin, dieselben liefern z. B. beim Erhitzen mit Aethylalkohol und Kohlensäurephenylester den *Kohlensäurephenyläthylester.* Auf gleiche Weise lassen sich die Kohlensäureester des Guajacols, des Thymols und des Kresols u. s. w. in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 694—699; Compt. rend. 126, 1871—1873; J. Pharm. Chim. [6] 8, 55—58.

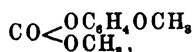
die gemischten Ester verwandeln. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$CO<{OC_6H_5 \atop OC_6H_5} + \underset{\text{Pyridinalkoholat}}{C_2H_5OH . C_5H_5N} = CO<{OC_6H_5 \atop OC_2H_5} + \underset{\text{Pyridinphenolat.}}{C_6H_5OH . C_5H_5N.}$$

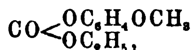
Die Eigenschaften dieser Ester sollen später beschrieben werden. *Kb.*

Albert Morel. Ueber einige gemischte Kohlensäureester des Guajacols und Alkohole der Fettreihe [1]). — Die Beständigkeit des neutralen Kohlensäureguajacolesters ist weit gröſser, als die des Kohlensäurephenylesters; denn ersterer läſst sich nicht durch Erwärmen mit Alkohol in Gegenwart organischer Basen [2]) in einen gemischten Ester verwandeln. Dimethylpiperazin zersetzt beim Erwärmen mit Alkoholen die neutralen Kohlensäureester des Phenols und Naphtols u. s. w. Dagegen gelingt die Darstellung des Kohlensäureguajacoläthylesters, wenn man die Lösung des Kohlensäureguajacolesters in Alkohol eine bis zwei Stunden mit 4 Mol. Dimethylpiperazin in 50 proc. wässeriger Lösung auf 70° erhitzt und dann 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läſst. Die Ausbeute beträgt jedoch nur 20 Proc. Mit besserem Erfolg lassen sich diese gemischten Ester des Guajacols erhalten, wenn man mit Natriumalkoholaten operirt. Zu diesem Zwecke löst man den Kohlensäureguajacolester in einer Mischung von Alkohol und Aether und fügt hierzu in der Kälte das in viel Alkohol gelöste Natriumalkoholat. Nach dem Waschen mit Wasser destillirt man und erhält so den gemischten Ester in einer Ausbeute von 60 Proc. *Kohlensäureguajacolmethylester*,



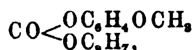
$$CO<{OC_6H_4OCH_3 \atop OCH_3},$$

ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. *d* bei 0° = 1,196. Siedep. 240° bei gewöhnlichem Druck; 165° bei 60 mm Druck. *Kohlensäureguajacoläthylester*,



$$CO<{OC_6H_4OCH_3 \atop OC_2H_5},$$

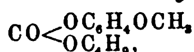
ist eine farblose, angenehm nach Vanille riechende Flüssigkeit. *d* bei 0° = 1,15; bei 20° = 1,123. Siedep. 145° unter 30 mm; 175 bis 180° unter 50 mm Druck. *Kohlensäureguajacolpropylester*,



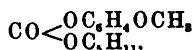
$$CO<{OC_6H_4OCH_3 \atop OC_3H_7},$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 890—893. — [2]) Vgl. Cazeneuve u. Morel, das vorangehende Referat.

ist eine farblose Flüssigkeit. *d* bei 0° = 1,116. Siedep. 201 bis 202° unter 90 mm Druck. *Kohlensäureguajacolisobutylester*,



bildet eine farblose Flüssigkeit. *d* bei 0° = 1,092. Siedep. 195 bis 210° unter 60 bis 50 mm Druck. *Kohlensäureguajacolisoamylester*,



siedet bei 200 bis 210° unter 60 mm Druck. *d* bei 0° = 1,081. *Kb.*

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

K. A. Hofmann und W. O. Rabe. Einwirkung von Halogenäthyl auf Mercaptide[1]). — Wenn man trockenes Quecksilbermercaptid mit viel Jodäthyl ansetzt, entsteht beim Schütteln unter gelinder Erwärmung bald klare Lösung. Bei etwa 50° scheidet sich ein weifsgelber Niederschlag aus doppelbrechenden Kryställchen ab, welche bei 189° schmelzen und der Formel $Hg(SC_2H_5)J$ entsprechen. Kochen mit Wasser und Alkohol verändert die Substanz nicht, concentrirte Schwefelsäure macht auch beim Erwärmen kein Jod oder Jodwasserstoff frei. Concentrirtes Cyankalium löst dieses *Quecksilbermercaptojodid* unter Bildung von Mercaptan und Quecksilbercyanid. Erhitzt man das Reactionsgemisch von Quecksilbermercaptid mit Jodäthyl längere Zeit auf 80 bis 100°, so bildet sich ein klares, gelbes Oel, welches zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Daraus läfst sich ein schön gelber Körper isoliren, welcher bei 107,5° schmilzt und das Doppelsalz $HgJ_2J(SC_2H_5)_3$ darstellt, neben einem farblosen, bei 147° schmelzenden Doppelsalz $HgJ_2[JS(C_2H_5)_3]_2$. Ganz analog verläuft die Reaction mit Bromäthyl. Das *Quecksilbermercaptobromid*, farblose Blättchen, sintert bei 202 bis 203°. Das Doppelsalz $HgBr_2Br.S(C_2H_5)_3$ stellt glänzende, dünne Plättchen vom Schmelzp. 104° dar; das Doppelsalz $HgBr_2[BrS(C_2H_5)_3]_2$ wurde nicht rein erhalten. Bei Einwirkung nitroser Dämpfe auf eine alkoholische Lösung von Quecksilbermercaptid entsteht eine amorphe Verbindung der Formel $Hg(SC_2H_5)NO_3$, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure fällt Mercurisulfat aus, während Salpetersäuredämpfe entweichen. Dieselbe Verbindung, das *Quecksilbermercaptonitrat*,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 26—34; vgl. JB. f. 1897, S. 1190 f.

entsteht auch beim Zusammengiefsen von Mercurinitrat und Quecksilbermercaptidlösungen, sowie als Zwischenproduct bei der Oxydation von Quecksilbermercaptid mit concentrirter Salpetersäure. Bei weiterer Einwirkung dieser Säure entsteht Aethylsulfonsäure. Diese Quecksilbermercaptosalze sind keine Doppelsalze, sondern einheitliche chemische Verbindungen der Formel $Hg<^{SC_2H_5}_{R}$, wobei R = J = Br = ONO_2 zu setzen ist. Das geht aus ihrem Verhalten zu Ammoniak hervor. Während einerseits Quecksilberjodid mit Ammoniak lockere, an feuchter Luft zerfallende Verbindungen giebt, Quecksilberbromid die dem unschmelzbaren Präcipitat analoge Substanz $HgNH_2Br$ und Quecksilbernitrat das Salz der Millon'schen Base, während andererseits Quecksilbermercaptid sich mit Ammoniak gar nicht verbindet, nimmt das Mercaptobromid auf 2 Mol., das Mercaptonitrat auf 1 Mol. 1 Mol. Ammoniak auf. Die Verbindung $[Hg(SC_2H_5)Br]_2(NH_3)$ stellt ein amorphes, weifses, analysirbares Pulver dar, während die Verbindung $[Hg(SC_2H_5)NO_3](NH_3)$ sich in Gestalt schöner, glänzender Plättchen ausscheidet. Mercaptojodid wird von Ammoniak nicht angegriffen. Doppelsalze aber hätten mit Ammoniak die Verbindungen ihrer Componenten ergeben. *Fl.*

A. Brjuchonenko. Zur Frage betreffs der Identität der vier Affinitäten des Schwefels in den Sulfinen [1]). — Es wurde die optische Activität des *Amylmethyläthylsulfinjodids* mit derjenigen des *Amyläthylmethylsulfinjodids* verglichen. Beide Verbindungen wurden aus einem und demselben optisch activen Amylalkohol dargestellt. Zur Vereinigung des Jodmethyls mit dem schwach activen *Aethylisoamylthioäther*, $C_2H_5SC_5H_{11}$, zu dem Sulfin, $(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})SJ$, wurden je 1 Mol. Thioäther und Jodmethyl im verschlossenen Kolben im Dunkeln stehen gelassen. Nach drei Tagen war die Reaction beendet. Eine 18 proc. wässerige Lösung des Sulfinjodids zeigte bei *t.* 18° $[\alpha]_D + 4{,}88°$. — Ueberläfst man ein Gemenge von Jodmethyl mit Aethylamylthioäther sich selbst, so erhält man nach 30 Tagen einen rothen Syrup, der sich nur schwer zur Krystallisation bringen liefs. Eine 28 proc. wässerige Lösung zeigte $[\alpha]_D + 13{,}91°$ bei *t.* 19°. Die Vereinigung von Jodäthyl mit Methylamylthioäther war erst nach einem Jahre beendet. Das erhaltene *Methylamyläthylsulfinjodid*, $(CH_3)(C_5H_{11})SC_2H_5J$, ähnelt dem obigen Sulfin. Die 38 proc. wässerige Lösung besafs dasselbe Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 13{,}90°$ bei *t.* 19°. Aus

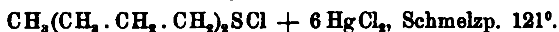
[1]) Ber. 31, 3176—3182.

diesem gleichen Drehungsvermögen folgt die Identität der beiden auf verschiedene Weise dargestellten Sulfine. *L. H.*

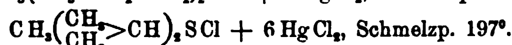
Daniel Strömholm. Ueber Quecksilberhaloiddoppelsalze organischer Basen[1]). — Es werden zuerst die Haloiddoppelsalze einer Reihe Sulfin- und Thetinkörper beschrieben. Bei den Sulfinchloriden ist der Typus $RCl + 6 HgCl_2$ der häufigste. Salze dieses Typus wurden nur beim Trimethylsulfin dargestellt. Von niedrigeren Sublimatverbindungen sind beobachtet worden: $RCl + HgCl_2$, $RCl + 2 HgCl_2$, $RCl + 3 HgCl_2$, $2 RCl + HgCl_2$. Vom *Trimethylsulfin* wurden folgende Doppelchloride dargestellt: $2 (CH_3)_3SCl + HgCl_2$ krystallisirt in grofsen Prismen, die bei 202 bis 203° schmelzen. $(CH_3)_3SCl + HgCl_2$ bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 193°. $(CH_3)_3SCl + 2 HgCl_2$. Lange Nadeln vom Schmelzp. 128°. $(CH_3)_3SCl + 6 HgCl_2$, weifses Krystallpulver vom Schmelzp. 174°. *Dimethyläthylsulfin* giebt folgende Verbindungen: $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + HgCl_2$, Schmelzp. 117 bis 119°. $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 2 HgCl_2$, Schmelzp. 119 bis 120,5°. $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 6 HgCl_2$, Schmelzp. 200°. *Methyldiäthylsulfin* giebt folgende Verbindungen: $CH_3(C_2H_5)_2 SCl + HgCl_2$, Schmelzp. 73°. $CH_3.(C_2H_5)_2.SCl + 2 HgCl_2$[2]), Schmelzp. 98 bis 99° und $CH_3(C_2H_5)_2SCl + 6 HgCl_2$, Schmelzp. 203°. *Triäthylsulfinverbindungen:* $(C_2H_5)_3SCl + HgCl_2$ schmilzt bei 82°. $(C_2H_5)_3SCl + 2 HgCl_2$, lange Prismen vom Schmelzp. 126 bis 127°. Salze zwischen dem mit 2 und $6 HgCl_2$ existiren nicht. $(C_2H_5)_3SCl + 6 HgCl_2$, Schmelzp. 189 bis 190°. *Methyläthylisopropylsulfinverbindungen*: $CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 2 HgCl_2$, lange Prismen vom Schmelzp. 88,5°. $CH_3.(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 6 HgCl_2$, zersetzt sich bei 208°. *Methyläthylnormalpropylsulfinverbindungen:* $CH_3.(C_2H_5)(C_3H_7).SCl + 2 HgCl_2$. Schiefwinklige Tafeln vom Schmelzp. 72 bis 73°. $CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 6 HgCl_2$, Schmelzp. 169°. *Methyläthylisobutylverbindungen:* $CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + HgCl_2$, Schmelzp. 50 bis 51°. $CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + 3 HgCl_2$, feine Nadeln, welche bei 77° zu schmelzen beginnen. $CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + 6 HgCl_2$ fängt bei 147° an zu schmelzen. *Methyläthylamylsulfinverbindungen:* $CH_3(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 2 HgCl_2$, Schmelzp. 83°. $CH_3(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 6 HgCl_2$ wurde nicht völlig rein erhalten. *Methyldiamylsulfinverbindungen:* $CH_3(C_5H_{11})_2SCl + 2 HgCl_2$, Schmelzp. 68 bis 70°, giebt kein Salz vom Typus $RCl + 6 HgCl_2$. *Methyläthylhexylsulfinverbindungen:* $CH_3(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 3 HgCl_2$, lange Nadeln vom Schmelzp. 79 bis 80°. $CH_3(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 6 HgCl_2$ wurde nicht völlig rein erhalten. *Methyldiisobutyl-*

[1]) Ber. 31, 2283—2310. — [2]) Die Formel im Original ist unvollständig.

sulfinverbindungen: $CH_3(C_4H_9)_2SCl + HgCl_2$. Lange Nadeln, welche bei 103° schmelzen. $CH_3(C_4H_9)_2SCl + 6\,HgCl_2$, Schmelzp. 127°. Von den beiden folgenden Sulfinen wurden dargestellt:

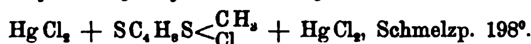


$$CH_3(CH_2.CH_2.CH_2)_2SCl + 6\,HgCl_2,\ \text{Schmelzp. } 121^\circ.$$

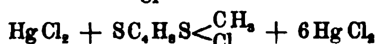


$$CH_3\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\right)_2SCl + 6\,HgCl_2,\ \text{Schmelzp. } 197^\circ.$$

Diäthylendisulfidmethylsulfinverbindungen:



$$HgCl_2 + SC_4H_8S<^{CH_3}_{Cl} + HgCl_2,\ \text{Schmelzp. } 198^\circ.$$



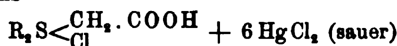
$$HgCl_2 + SC_4H_8S<^{CH_3}_{Cl} + 6\,HgCl_2$$

wurde nicht völlig rein erhalten. *Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbindungen:*



$$OSC_4H_8S<^{CH_3}_{Cl} + 2\,HgCl_2 \text{ und } OSC_4H_8S<^{CH_3}_{Cl} + 6\,HgCl_2;$$

letztere zersetzt sich bei 230°. Von Bromiddoppelsalzen wurde dargestellt: $(C_2H_5)_3SBr + 6\,HgBr_2$, Schmelzp. 169°. Jodiddoppelsalze wurden nicht untersucht. Von Cyaniddoppelsalzen wurden nur solche vom Typus $RCN + 2\,Hg(CN)_2$, aber keine höheren erhalten: $CH_3(C_2H_5)_2S.CN + 2\,Hg(CN)_2$, Schmelzp. 133 bis 136°. $(C_2H_5)_3S.CN + 2\,Hg(CN)_2$, Schmelzp. 158°. $(C_2H_5)_3SCl + 2\,Hg(CN)_2$, Schmelzp. 100 bis 101°. Das höchste Doppelcyanid des Tetraäthylammoniums: $(C_2H_5)_4N.CN + 2\,Hg(CN)_2$ hat einen sehr hohen Schmelzpunkt. Bei den *Thetinchloriden* wurden Salze erhalten vom Typus



$$R_2S<^{CH_2.COOH}_{Cl} + 6\,HgCl_2\ \text{(sauer)}$$



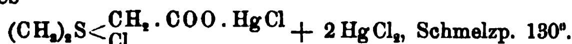
$$\text{und}\quad R_2S<^{CH_2.COO.HgCl}_{Cl} + 2\,HgCl_2\ \text{(neutral).}$$

Die Salze mit $6\,HgCl_2$ sind in Wasser leicht löslich. *Dimethylthetinverbindungen:*



$$(CH_3)_2S<^{CH_2COOH}_{Cl} + 6\,HgCl_2.$$

Mit den Rhomboëdern dieses Salzes krystallisiren auch die Nadeln des Salzes



$$(CH_3)_2S<^{CH_2.COO.HgCl}_{Cl} + 2\,HgCl_2,\ \text{Schmelzp. } 130^\circ.$$

$(CH_3)_2S:(CH_3.COOH)Cl + 6\,HgCl_2$, Schmelzp. 128°. $CH_3(C_2H_5)S(CH_2.COOH)Cl + 6\,HgCl_2$; $(C_2H_5)_2S(CH_2.COOH)Cl + 6\,HgCl_2$; $CH_3.S(C_4H_7.COOH)Cl + 6\,HgCl_2$; $HgCl_2 + S(CH_2.CH_2)_2S(CH_2COO.HgC)Cl + 2\,HgCl$, Schmelzp. 180°. $OS(CH_2.CH_2)_2S(CH_2COOHgCl)Cl + 2\,HgCl_2$, Schmelzp. 162°. Doppelsalze der Chloride, Rhodanide oder Cyanide von Thetinen mit Mercuricyanid oder -rhodanid konnten nicht dargestellt werden. Das

höchste Doppelsalz des *Tetraäthylammoniumchlorids* hat die Formel: $(C_2H_5)_4NCl + 6HgCl_2$, das des Diäthylamins: $(C_2H_5)_2H_2NCl + 6HgCl_2$. *Aethylisopropylanilin* giebt die Verbindung: $C_2H_5[(CH_3)_2CH](C_6H_5)HN.Cl + 4HgCl_2$, Schmelzp. 137 bis 140°. Das *Chloroplatinat* schmilzt bei 186°. Alle Salze $RCl + 6HgCl_2$ sind isomorph, mag R ein Amin-, ein Ammonium-, ein Sulfin- oder ein Thetinradical sein. Sie krystallisiren sämmtlich in rhomboëdrischen Formen, mit dem Winkel des Grundrhomboëders zwischen 86° 2′ (Me_3NH) und 81° 11′ (Ae_3S) schwankend. Das Verhalten der Doppelchloride ist analog dem der Hydrate. Die Doppelsalze mit Quecksilberchlorid geben bei constanter Spannung des Quecksilberchlorids dieses so lange ab, bis ein niedrigeres Doppelsalz oder das von Quecksilberchlorid freie Chlorid rein zurückbleibt. Dann sinkt die Spannung plötzlich bis auf die Spannung des nächst niedrigen Doppelsalzes oder des reinen Chlorids. Bezüglich der Beziehungen, die zwischen den Tensionen der Salze $RCl + 6HgCl_2$ und ihrer Constitution bestehen, wurde Folgendes constatirt: Ersatz von Wasserstoff bei einem Kohlenstoffatom, das unmittelbar an Schwefel gebunden ist, durch ein Kohlenwasserstoffradical wirkt verringernd, Verlängerung der Kohlenstoffketten vergröſsernd auf die Tension ein. Bei den Ammoniakbasen findet man, daſs auch Ersatz eines am Stickstoff stehenden Wasserstoffatomes durch ein Kohlenwasserstoffradical erniedrigend auf die Tension einwirkt. Aehnliche Regeln gelten für die Tensionen der Doppelsalze von Thetinchloriden mit 2 Mol. Quecksilberchlorid. *L. H.*

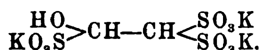
W. Muthmann. Bildung von Methandisulfosäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure [1]). — Leitet man Acetylen in rauchende Schwefelsäure, so wird das Gas unter starker Wärmeentwickelung absorbirt. Die entstandene *Methionsäure* bildet ein *Baryumsalz*, $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, welches rhombische Krystalle bildet. Die mit Schwefelsäure aus dem Salz erhaltene freie Säure bildet dünne Nadeln. Das *Ammoniumsalz*, $CH_2(SO_3.NH_4)_2$, krystallisirt im monoklinen System. Das *Kaliumsalz* ist mit dem vorigen isomorph. Die drei Salze wurden krystallographisch von H. Zirngiebl untersucht. Dabei ergab sich eine Isomorphie mit den imidodisulfonsauren Salzen. Eine Bildung von Crotonaldehyd bei der Destillation einer mit Wasser verdünnten Lösung von Acetylen in Schwefelsäure wurde nicht beobachtet. *L. H.*

---

[1]) Ber. **31**, 1880—1884.

G. Schroeter. Ueber die Einwirkung von Acetylen auf Schwefelsäure [1]). — Die von W. Muthmann kürzlich [2]) berichtete Bildungsweise der *Methandisulfosäure* deckt sich im Wesentlichen mit einer Privatmittheilung des Verfassers in Richter's Lehrbuch der organischen Chemie [3]). Die Bildung der Methionsäure kann auf ein Minimum herabgedrückt werden; als Hauptproducte erhält man dann *Acetaldehyddisulfosäure* und Sulfate derselben, welche bei der Spaltung mit Salzsäure ebenfalls Acetaldehyddisulfosäure geben. Die Salze werden durch Kochen mit Alkalien quantitativ gespalten in methionsaure und ameisensaure Salze. Man kann daher auf diesem Wege aus *Acetylen* glatt *Ameisensäure* erhalten. Die Angabe Berthelot's, dafs sich durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen eine Acetylenschwefelsäure bildet, kann nicht bestätigt werden. *L. H.*

G. Schroeter. Beiträge zur Chemie des Acetylens. Erste Abhandlung. Ueber die Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure [4]). — Acetylen wird in rauchende Schwefelsäure (50 Proc. Anhydridgehalt) bei 30 bis 40° geleitet. Es lassen sich drei Einwirkungsproducte isoliren: *Methionsäure* (Methylendisulfosäure), $CH_2(SO_3H)_2$. Das Baryumsalz bildet irisirende Tafeln. Läfst man Jodalkyle auf das Silbersalz der Säure einwirken, so entsteht ein brennbares Gas: $CH_2(SO_3Ag)_2 + 2C_2H_5J = CH_2(SO_3H)_2 + 2AgJ + 2C_2H_4$; $CH_2(SO_3Ag)_2 + 2CH_3J = CH_2(SO_3H)_2 + 2AgJ + C_2H_4$; Ester wurden nicht gewonnen. Ferner entsteht Ameisensäure. Beide sind Spaltungsproducte des Hauptreactionsproductes der *Acetaldehyddisulfosäure*, $OCH.CH(SO_3H)_2$. Das Baryumsalz bildet Nadeln, welche sich bei 130° zersetzen. Versetzt man dessen wässerige Lösung mit Ammoniak, so entsteht das *basische Baryumsalz* $[OCH.CH.(SO_3)_2Ba]_2.BaO + 4H_2O$. Das *Kaliumsalz* giebt beim Versetzen mit Kaliumdisulfit ein neues, schwerer lösliches Kaliumsalz:


$$\frac{HO}{KO_3S}>CH-CH<\frac{SO_3K}{SO_3K}.$$

Beim Kochen des aldehyddisulfosauren Baryums mit Barytwasser entsteht methionsaures Baryum. Das *Natriumsalz* ist leichter löslich. Silber-, Kupfer- und neutrales Bleisalz sind ebenfalls leicht löslich. Die freie Säure ist ein gelber Syrup. *Acetaldoximdisulfosäure*, $HON:CH.CH(SO_3H)_2$, wird als *Kaliumsalz* gewonnen. Baryumsalz der *Acetaldehydhydrazondisulfosäure*, $C_8H_8N_2S_2O_6Ba + 3H_2O$,

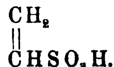
[1]) Ber. 31, 2189—2190. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) I. Band, S. 216, Bonn 1897. — [4]) Ann. Chem. 303, 114—132.

zersetzt sich bei 100°. Baryumsalz der *Acetalazintetrasulfosäure*, $Ba(SO_3)_2CH.CH:N.N:CH.CH.(SO_3)_2Ba + 6H_2O$. Hydrazinsulfat bildet mit dem Baryumsalz der Acetaldehyddisulfosäure das Hydrazinsalz der Acetalazintetrasulfosäure. Als drittes Reactionsproduct wurden erhalten *Sulfate der Acetaldehyddisulfosäure* aus den Mutterlaugen des Baryumsalzes der Acetaldehyddisulfosäure. *L. H.*

Ernest H. Bagnall. Methantrisulfonsäure [1]). — Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Dichlordiäthylbenzidin wurde *Methantrisulfonsäure* erhalten. Sie entsteht auch aus Diacetylbenzidin, Acet-α-naphtalid und Acetanilid. Das *Silbersalz* bildet orthorhombische Tafeln. Die Salze von Kupfer, Baryum, Calcium, Kalium, Natrium, Ammonium werden beschrieben. Die entsprechenden Sulfonsäuren von Aethan und Propan werden beschrieben. *L. H.*

R. A. Worstall. Sulfonirung der Paraffine [2]). — Die Sulfonirung der Paraffine gelingt am besten bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd auf die siedenden Kohlenwasserstoffe. Im ersteren Falle werden Mono-, im zweiten Disulfonsäuren gebildet. *Hexan* vom Siedep. 68 bis 69° giebt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure 30 bis 40 proc. *Hexylsulfonsäure*, $C_6H_{13}.SO_3H$, eine braune Flüssigkeit. Das *Baryumsalz* bildet gelbe Tafeln. Das *Bleisalz* gleicht dem vorigen. *Hexyldisulfonsäure*, $C_6H_{12}(SO_3,H)_2$, ist ein Syrup. Das *Baryumsalz* bildet gelbe Krystalle, ähnlich ist das *Bleisalz*. *Heptan* liefert die *Heptylsulfonsäure*, $C_7H_{15}.SO_3H$, einen braunen Syrup. Das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* sind denen der Hexylsulfonsäure sehr ähnlich. *Heptyldisulfonsäure*, $C_7H_{14}(SO_3H)_2$, ist eine braune, krystallinische Masse. Das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* wurden untersucht. *Octylsulfonsäure*, $C_8H_{17}.SO_3H$, ist ein dicker Syrup, welcher ein *Baryum*- und *Bleisalz* bildet. *Octyldisulfonsäure* ist eine braune, krystallinische Masse. *L. H.*

Elmer P. Kohler. Aliphatische Sulfonsäuren. II. Aethylensulfonsäure [3]). — Das bei der Zersetzung des 1,2-Aethandisulfochlorids [4]) mit Wasser entstehende Product ist Aethylensulfonsäure,



Ihre Salze geben mit Sulfiten Salze der 1,2-Aethandisulfonsäure. Zur Darstellung der Aethylensulfonsäure wird 1,2-Aethandisulfo-

[1]) Chem. News 78, 264. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 664—675. — [3]) Daselbst, S. 680—695. — [4]) JB. f. 1897, S. 1192 f.

chlorid mit Wasser gekocht. Zur Reinigung wandelt man das Ammoniumsalz in das Bleisalz um und befreit daraus die Säure. Ferner geschieht die Darstellung aus 1,2-Bromäthansulfochlorid durch Destillation unter 1 m Quecksilberdruck. Das erhaltene Gemisch von Bromäthansulfochlorid und Aethylensulfochlorid wird durch Destillation mit Wasser zersetzt und durch Krystallisation der Kalisalze getrennt. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Essigäthers der Isäthionsäure auf 185° entstehen Essigsäure und äthylensulfonsaures Kalium. — Die Säure ist eine ölige Flüssigkeit. Das *Ammoniumsalz* schmilzt bei 156°. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in grofsen Tafeln. Aehnlich ist das *Natriumsalz*. Das *Baryumsalz* krystallisirt in Nadeln. Das *Bleisalz* bildet glänzende Prismen. *Aethylensulfochlorid*, $C_2H_3ClSO_2$, wurde erhalten aus dem Kaliumsalz und Phosphorpentachlorid. Die ölige Flüssigkeit siedet bei 118 bis 120°. Ammoniakalische Silberlösung und Permanganat werden von der Säure schon in der Kälte reducirt. Beim Erhitzen auf 150° addirt die Säure Wasser. Das *Kaliumsalz* der *Oxyäthansulfonsäure* ist identisch mit dem *Kaliumisäthionat* von Liebig, schmilzt aber nicht bei 350°, sondern bei 190° und geht durch Wasserverlust in das Anhydrid, $C_4H_8S_2O_7K_2$, über. Mit Phosphorpentachlorid entsteht *1,2-Chloräthansulfonchlorid*, $C_2H_4SO_2Cl_2$, vom Siedep. 200°. Demnach besitzt die Säure die Formel $C_2H_4.OH.SO_3H$. Aethylensulfonsaures Kalium, mit Salzsäure auf 130° erhitzt, giebt das Kaliumsalz der *1,2-Chloräthansulfonsäure*, $CH_2Cl.CH_2SO_3K$. Dieselbe liefert mit Phosphorpentachlorid 1,2-Chloräthansulfonchlorid vom Siedep. 200°. Aehnlich entsteht das Kaliumsalz der *1,2-Bromäthansulfonsäure*, $C_2H_4BrSO_3K$. Dieses giebt mit Silberoxyd Kaliumisäthionat, $C_2H_4OHSO_3K$. Aethylensulfonsäure bildet mit wässeriger Bromlösung *Bromäthylensulfonsäure*, CH_2CBrSO_3H. Das *Kaliumsalz* bildet lange Nadeln. Die Säure wird schon durch Aetzbaryt zerstört. Es entsteht eine gummiartige Substanz. *L. H.*

Säuren. Allgemeines.

Berthelot. Chemische Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung. Organische Säuren und Stickstoff [1]. — Verfasser untersuchte die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff auf die *Ameisensäure*, *Essigsäure*,

[1] Compt. rend. 126, 681—691.

Propionsäure, den Ameisensäure-Methyläther, den Ameisensäure-Aethyläther, den Essigsäure-Methyläther, die Crotonsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Maleïnsäure, Fumarsäure, o-Phtalsäure, Camphersäure, krystallisirte Glycolsäure, flüssige Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, o-, m- und p-Oxybenzoësäure, syrupartige Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Dehydracetsäure, den Acetessigsäure-Aethyläther und auf Olivenöl. Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich dahin zusammenfassen, dafs im Allgemeinen die organischen Säuren, ebenso wie die Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe, Stickstoff binden, und dafs sich diese Stickstoffbindung bei den Säuren unter nur sehr geringer oder gar keiner Wasserstoffentwickelung vollzieht, indem der vorhandene Sauerstoff den Wasserstoff entweder im Molekül oder in Gestalt von Wasser gebunden hält. Während diese Tendenz des Sauerstoffs sich bei den Aldehyden schon mehr bemerkbar machte wie bei den Alkoholen, wird sie für die Säuren charakteristisch. 1 Mol. *Essigsäure* oder *Propionsäure* bindet ungefähr $1^1/_2$ At. Stickstoff. Bei den höheren Säuren wurde die relative Grenze der Bindung nicht bestimmt. Diese Bindung des Stickstoffs erfolgt in zwei verschiedenen Reactionen, indem das eine Atom Stickstoff wirklich von der Kohlenstoffverbindung gebunden zu werden scheint, während der Ueberschufs an Stickstoff mit dem gleichzeitig sich bildenden Wasser Ammoniumnitrit liefert. Die Ameisensäure verhält sich anders. Da sie schon unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung eine besondere Zersetzung erleidet, erfolgt die Bindung des Stickstoffs bei ihr viel langsamer und nur in secundärer Reaction. Die verschiedenen ein- und zweibasischen Säuren binden alle den Stickstoff in gleicher Weise, aber mit ungleicher Geschwindigkeit, welche einmal von ihrer Constitution und ferner auch von ihren physikalischen Eigenschaften abhängt. Nur bei der *Fumarsäure* fand keine merkliche Stickstoffbindung statt. Im Allgemeinen bleibt der Sauerstoff ganz oder fast ganz, manchmal auch als Wasser, in den festen und flüssigen Producten erhalten. Kohlenoxyd und Kohlensäure werden also nicht oder fast nicht gebildet. *Ameisensäure, Maleïnsäure* und *Brenztraubensäure*, welche hiervon eine Ausnahme machen, entwickeln beträchtliche Mengen Kohlenoxyd, und ebenso entwickelt *Glycolsäure* Kohlensäure. Im Gegensatze zu der Ameisensäure absorbiren die Ameisensäureester unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure beträchtliche Mengen Stickstoff. Ebenso verhält sich auch der Essigsäure-Methyläther. Wenn man die isomeren Verbindungen mit einander vergleicht, macht sich die

grofse Verschiedenheit der *Fumarsäure* und *Maleïnsäure* bezüglich ihrer Beständigkeit und der Fähigkeit, Stickstoff zu binden, besonders bemerkbar. Während die *Maleïnsäure* Stickstoff bindet, thut es die *Fumarsäure* gar nicht. Auch die drei *Oxybenzoësäuren* und ebenso der *Salicylaldehyd* und die *Benzoësäure* zeigen ein von einander abweichendes Verhalten. Das *Olivenöl* endlich bindet unter Entwickelnng von Wasserstoff und Kohlensäure geringe Mengen Stickstoff. *Wt.*

Th. W. Richards. Die Beziehung des Geschmackes der Säuren zu ihrem Dissociationsgrad[1]). — Da der Geschmack der Säuren wahrscheinlich von ihrem Wasserstoffion bedingt ist, darf man Beziehungen desselben zum Dissociationsgrade erwarten. Dies wurde qualitativ bestätigt gefunden. Zum Schmecken dienten etwa 5 ccm der zweckmäfsig auf 40° erwärmten Lösung, die bis zu einer constanten Geschmacksintensität im Munde behalten wurden. 1. Vier Portionen Wasser von 10 ccm (dasselbe war besonders gereinigt und geschmacklos) wurden mit resp. 0,05, 0,10, 0,20 und 0,30 ccm $^1/_{10}$-normaler Salzsäure versetzt; die erste war geschmacklos geblieben, die anderen schmeckten sauer. 2. Vier Portionen Wasser von 30 ccm, die resp. 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 ccm derselben Säure enthielten, konnten mit Hülfe ihres Geschmackes leicht in die richtige Reihenfolge gebracht werden, vier andere mit 0,3, 0,4, 0,5 und 0,6 ccm derselben Säure nicht mehr mit Sicherheit, so dafs der Erfolg dieser Methode nicht über 20 Proc. hinausgeht. Aehnliche Versuche mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure ergaben etwa gleiche Resultate, so dafs die Grenze der Geschmacksempfindung bei einer Säure von etwas weniger als $^1/_{1000}$-normal liegt, d. h. einer Säure, die noch nicht 1 mg Wasserstoffion im Liter enthält. Durch Neutralisiren so verdünnter, aber noch sauer schmeckender Säuren mit Alkali werden ganz geschmacklose Lösungen erhalten, so dafs der Geschmack der Ionen Kalium und Chlor sich entweder aufhebt oder — was wahrscheinlicher ist — zu schwach ist, um wahrgenommen zu werden. Weinsäure schmeckt schwächer sauer als Mineralsäuren von gleichem Titer, Citronensäure noch schwächer, Essigsäure am schwächsten, also analog ihrer Ionisirung. In quantitativer Hinsicht ist die Uebereinstimmung viel geringer; Essigsäure schmeckt etwa ein Drittel so sauer als Salzsäure, ihre Dissociation ist aber in der angewendeten Verdünnung nur etwa $^1/_{14}$ von der der Salzsäure. Befriedigender sind die Resultate der

[1]) Amer. Chem. J. 20, 121—126.

Massenwirkung. Der saure Geschmack der Salzsäure wird durch Chlorkaliumzusatz nicht merklich verändert, durch Kaliumacetat fast vernichtet, der der Essigsäure durch Kaliumacetat merklich geschwächt, wenn auch nicht so sehr, wie man es nach der Schwächung ihrer katalytischen Wirkung auf Rohrzucker durch solchen Zusatz erwarten sollte. Auch die Schwächung des sauren Geschmackes von Kohlensäurelösungen durch Zusatz von Natriumbicarbonat (im „Sodawasser“) läſst sich durch die Principien der Ionentheorie erklären. Schlieſslich werden acidimetrische Versuche unter Anwendung des Geschmackes an Stelle eines Indicators mitgetheilt. Wird das Alkali bis eben zum Verschwinden des sauren Geschmackes zugetropft, so werden sehr befriedigende Resultate erhalten, die im Durchschnitt 99,9 Proc. der angewendeten Säure ergaben (Maximum 100,9, Minimum 99,1 Proc.). *S.*

J. H. Kastle. Ueber den Geschmack und die Affinität der Säuren[1]). — Veranlaſst durch die vorstehend besprochene Abhandlung theilt der Verfasser die Resultate einer ähnlichen, im Jahre 1893 ausgeführten Vergleichung des Geschmacks von 19 verschiedenen anorganischen und organischen Säuren (in der Concentration von $^1/_{50}$-normal) mit, an der sich 16 Personen betheiligten. Von sämmtlichen 389 Beobachtungen fielen 76 Proc. richtig aus (d. h. die — im Sinne der Dissociationstheorie — stärkere Säure hatte auch einen saureren Geschmack) und in den 157 Fällen, in denen sehr starke mit sehr schwachen Säuren verglichen wurden, sogar über 80 Proc. Auf die Wiedergabe der Einzelresultate bei verwandten Säuren, wie Ameisensäure-Essigsäure-Propionsäure, oder Weinsäure-Aepfelsäure-Bernsteinsäure, oder Glycolsäure-Milchsäure-Essigsäure-Propionsäure, muſs hier verzichtet werden, doch bestätigte die Mehrzahl der Geschmacksprüfungen die angegebene, der abnehmenden Stärke der Säuren entsprechende Reihenfolge. Bei einzelnen Säuren, wie der bitter schmeckenden Pikrinsäure und dem süſs schmeckenden Benzoësäuresulfimid, muſs angenommen werden, daſs der Geschmack dem Anion zukommt und den Geschmack des Wasserstoffions überwiegt, was dadurch bestätigt wird, daſs auch die Salze dieser Säuren denselben Geschmack besitzen. Der Eintritt solcher Substituenten, welche die Stärke einer Säure steigern, wie das Chlor in der Monochloressigsäure, bewirkt auch eine Steigerung des sauren Geschmacks. *S.*

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 466—471.

C. E. Linebarger. Ueber die Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure[1]. — Zur Bestimmung der *Oberflächenspannungen* diente der in der früheren[2] Mittheilung beschriebene Apparat. Der Gehalt der Lösungen wurde aus dem specifischen Gewicht nach den Tafeln von Gerlach entnommen. Im Folgenden sind aus den angegebenen Daten nur die Oberflächenspannungen in Dynen pro Centimeter[3] angeführt.

Oxalsäure bei 17,5°		Weinäure bei 15°		Citronensäure bei 15°			
Proc.-Gehalt	Oberfl.-Spannung	Proc.-Gehalt	Oberfl.-Spannung	Proc.-Gehalt	Oberfl.-Spannung	Proc.-Gehalt	Oberfl.-Spannung
1,53	70,65	18,18	71,44	6,12	69,35	43,52	65,17
2,91	70,55	33,33	72,11	8,03	68,91	58,00	65,19
4,33	70,34	50,05	73,39	18,05	66,27	64,53	65,18
9,13	69,58	53,32	73,86	29,96	65,46	65,08	65,19
				31,11	65,41		

Man ersieht hieraus, dafs die Oberflächenspannung bei der Oxalsäure mit steigendem Gehalt abnimmt, ebenso bei der Citronensäure, wo sie zuletzt constant wird (Oxalsäure konnte nicht in stärkerer Lösung untersucht werden), bei der Weinsäure dagegen mit steigendem Gehalt zunimmt. Eine Curventafel veranschaulicht den Gang der Function. *S.*

A. P. Laurie und E. H. Strange. Ueber die Abkühlungscurven von Fettsäuren[4]. — Wird die von Roberts-Austen zur Untersuchung der Abkühlung von Gemischen angewandte Methode in von den Verfassern sinngemäfs abgeänderter Weise auf die Beobachtung der Fettsäuren übertragen, so zeigen die reinen Substanzen charakteristische Curven, die sich bei geringen Beimengungen anderer Säuren ändern, so dafs der Charakter einer Abkühlungscurve einen guten Mafsstab für die Beurtheilung der Reinheit einer Säure abgiebt. Indessen zeigen sich bei gröfserem Gehalt an fremden Säuren Unterbrechungen der Curve, deren Ursache noch einer näheren Erklärung bedarf. *Kn.*

J. Lewkowitsch. Die Theorie der Verseifung[5]. — Verfasser weist nach, dafs bei der Verseifung von Triglyceriden,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 128—130. — [2]) Daselbst 18, 514; JB. f. 1896, S. 12. — [3]) Die Oberflächenspannung des Wassers bei 15° ist nach Ramsay und Shields = 71,27 Dynen pro Centimeter angenommen. — [4]) Chem. News 78, 164. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1107—1109.

z. B. Triacetin, zunächst ein Diglycerid, dann ein Monoglycerid, schliefslich die Säure sich bildet. Er führt den Beweis durch Bestimmung der Acetylzahlen der Producte der unvollkommenen Verseifung, sowie durch Bestimmung der Hehner'schen und Verseifungszahlen der drei Glyceride und der beiden Acetylverbindungen. Denselben Schlufs auf eine staffelweise erfolgende Verseifung hat Geitel[1]) aus der Verseifungsgeschwindigkeit der Triacetine hergeleitet. *Gthr.*

Edv. Hjelt. Ueber die relative Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der normalen Säuren der Oxalsäurereihe[2]). — Verfasser hat seine[3]) Untersuchung über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der alkyl-substituirten Malonsäuren auf die weiteren Säuren der Oxalsäurereihe ausgedehnt. Die Versuchsanordnung war die frühere, nur wurden die Bestimmungen in 96 proc. Alkohol und bei 17° ausgeführt. Die folgende Uebersicht enthält den merklich constanten Verseifungscoëfficienten

$$\frac{x}{A-x}\frac{1}{\sqrt{t}}\ {}^{4)},$$

die von Smith[5]) bestimmte Stärke der Säure k und den von demselben bestimmten Dissociationsgrad s des zweiten (in den sauren Salzen enthaltenen) Wasserstoffatomes:

	$\frac{x}{A-x}\frac{1}{\sqrt{t}}$	k	$s\,10^6$
Malonsäure	0,244	0,1580	1,0
Bernsteinsäure . .	0,088	0,00665	2,3
Glutarsäure	0,073	0,00473	2,7
n-Pimelinsäure . .	0,058	0,00323	2,6
Suberinsäure . . .	0,042	0,00299	2,5
Azelaïnsäure . . .	0,037	0,00253	2,7
Sebacinsäure . . .	0,037	0,00238	2,6

Die Verseifungsgeschwindigkeit nimmt also ebenso wie die Stärke der Säure (Dissociationsconstante) mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt oder der Entfernung der Carboxyle von einander stetig ab, während der Dissociationsgrad des zweiten H-Atoms, wenn auch nicht regelmäfsig, zunimmt. Da sich sterische Einflüsse hier nicht geltend machen können, ist die Verseifungsgeschwindigkeit wesentlich von der Stärke der Säuren bedingt. *S.*

[1]) JB. f. 1897, S. 1205. — [2]) Ber. 31, 1844—1847. — [3]) JB. f. 1896, S. 685. — [4]) x = verseifter Antheil in Proc., $A - x$ unverseifter Antheil, t Zeit in Minuten. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 230.

Arthur W. Crossley u. Henry R. Le Sueur. Bestimmung der Constitution von Fettsäuren[1]). — Eine Säure, $CH_2X.CH_2.COOH$, wird zunächst in den *Ester* ihres *Monobromderivates*, $CH_2X.CHBr.COOR$, überführt, dem hierauf durch Behandlung mit Chinolin oder Dimethylanilin die Elemente des Bromwasserstoffs entzogen werden. Der nun erhaltene *ungesättigte* Ester, $CHX:CH.COOR$, wird verseift, und die Säure mit Kaliumpermanganat zu der entsprechenden *Dioxysäure*, $CHX(OH).CH(OH).COOH$, oxydirt, welche hierauf durch Behandlung mit Chromsäure in $COOH.COOH$ und eine Säure, $X.COOH$, gespalten wird. Die Säure $X.COOH$ (oder das entsprechende Keton) ist gegenüber der Ausgangssubstanz um zwei Kohlenstoffatome ärmer, und da hierdurch die Zahl der Isomeren bedeutend vermindert ist, so ist die Identificirung wesentlich erleichtert. Die Methode wurde mit gutem Erfolg an der *Valeriansäure*, *Isovaleriansäure* und *Isobutylessigsäure* ausgeführt. Die dabei erhaltenen Producte wurden als *Propionsäure*, *Aceton* und *Isobuttersäure* erkannt. *Kn.*

Louis Henry und Camille Aschman. Untersuchungen über verschiedene ungesättigte Verbindungen[2]). — A. *Allylessigsäurederivate. Allylacetylchlorid*, $C_3H_5.CH_2.COCl$, siedet bei 128° und hat die Dichte 1,0739 bei 13°. Verhält sich wie die Säurechloride überhaupt. *Allylacetamid*, $C_3H_5.CH_2.CONH_2$, krystallisirt in weifsen Blättchen, schmilzt bei 94° und siedet bei 230°. Durch Dehydratation mit Phosphorsäureanhydrid wird es in *Allylacetonitril*, $C_3H_5.CH_2.CN$, (Siedep. 140°, spec. Gew. 1,1803 bei 15°) verwandelt. Die Siedepunkte der Allylacetylverbindungen fallen mit denen der Valerylverbindungen beinahe zusammen. B. *Allylaceton.* Dasselbe verbindet sich mit unterchloriger Säure zu *Acetonylchlorhydrin*, $HO.C_3H_5Cl.CH_2.CO.CH_3$, dicke Flüssigkeit, die nicht unter gewöhnlichem Druck destillirbar ist. C. *Fumarsäure.* Das Fumaräthylat verbindet sich nicht mit unterchloriger Säure. Nach einiger Zeit bildet sich eine krystallinische Masse von *Aethyldichlorsuccinat*, $C_2H_2Cl_2(CO.OC_2H_5)_2$, vom Schmelzp. 57°. Auch mit Chlorjod vereinigt sich der Ester nicht. Durch Eintritt der Carboxyäthylgruppen wird also die additionelle Fähigkeit des Aethylens wesentlich vermindert. *Ht.*

Ad. Lieben. Ueber das Vorkommen einiger einfacher Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreiche[3]). — Verfasser hat

[1]) Chem. News **78**, 313. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] **36**, 45—54. — [3]) Monatsh. Chem. **19**, 333—353; Wien. Akad. Ber. **107**, 383—403.

früher[1]) gefunden, dafs bei der Reduction der Kohlensäure durch nascirenden Wasserstoff als einziges Product Ameisensäure erhalten wird, falls überhaupt Reduction eintritt. Er hat nun untersucht, ob in den *grünen Pflanzen* allgemein *Ameisensäure* enthalten ist, indem er theils Wiesengras, theils Blätter verschiedener Bäume mit dem gleichen Gewicht Wasser, das etwa 0,6 Proc. Schwefelsäure enthielt, der Destillation zuerst im Dampfstrom, zuletzt auf freiem Feuer unterwarf. Es wurde hierbei Methylalkohol und Aethylalkohol erhalten, ersterer, wenn die Verarbeitung sofort, letzterer vorwiegend, wenn sie nach zwölfstündigem Stehen mit dem angesäuerten Wasser erfolgte; ferner Ameisensäure, Essigsäure (überwiegend), vielleicht Propionsäure und kleine Mengen anderer nicht näher definirter, zum Theil gefärbter und eigenthümlich riechender Stoffe. Für die Qualität und Quantität der *Säuren* ist es ohne Bedeutung, ob die Destillation sogleich oder erst am nächsten Tage geschieht. Bergmann[2]), Gutzeit[3]) und Maquenne[4]) haben schon (was Verfasser anfangs nicht wufste) früher ähnliche Versuche angestellt und wesentlich dieselben Stoffe aufgefunden. Die Versuche des Verfassers geben auch einige quantitative Aufschlüsse. Es wurden aus 72 kg Gras 11,6 g Baryumsalz der flüchtigen Säuren gewonnen, ferner aus 40 kg frischen Kastanienblättern 7 ccm (wasserhaltiger) Methylalkohol, aus 60 kg Gras 10 ccm Methylalkohol. Formaldehyd und Acetaldehyd wurden in den Destillationsproducten *nicht* aufgefunden. Da Grote und Tollens[5]), sowie Conrad und Gutzeit[6]) dargethan haben, dafs Kohlenhydrate mit verdünnten Säuren erhitzt Ameisensäure abspalten, so bestand die Möglichkeit, dafs die vom Verfasser aufgefundene Ameisensäure nicht in den Pflanzen enthalten sei, sondern erst bei der Destillation entstehe. Es wurden daher Controlversuche ausgeführt, indem Rohrzucker und andere Kohlenhydrate mit 0,6 proc. Schwefelsäure (zum Theil nach vorgängigem längerem Kochen am Rückflufskühler) der Destillation unterworfen wurden. Hierbei wurde weder Methyl- noch Aethylalkohol, dagegen regelmäfsig Ameisensäure erhalten. Auch bei Anwendung von Weinsäure (16 g auf 200 g Rohrzucker und 1600 g Wasser) bildete sich Ameisensäure. Essigsäure konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Verfasser zieht aus diesen Versuchen den Schlufs, dafs Ameisen-

---

[1]) JB. f. 1895, S. 676. — [2]) Botanische Zeitung 40, 731, 755, 783. — [3]) JB. f. 1875, S. 258; f. 1879, S. 905. — [4]) JB. f. 1885, S. 1804. — [5]) JB. f. 1874, S. 604. — [6]) JB. f. 1885, S. 1745; f. 1886, S. 1773.

säure (sowie eine schwer lösliche, höher zusammengesetzte Substanz) wahrscheinlich nicht als solche in Wiesengras oder Baumblättern enthalten sind, sondern erst aus den darin enthaltenen Kohlenhydraten bei der Destillation mit dem angesäuerten Wasser entstehen. Anders verhält es sich mit der Essigsäure, die aus den Kohlenhydraten *nicht* erhalten wurde, so dafs ihr Vorkommen in den grünen Blättern anzunehmen ist. Ebenso kann das Vorkommen von Methylalkohol oder Methylestern in Wiesengras wie in Baumblättern als erwiesen gelten. *S.*

Windham R. Dunstan und T. A. Henry. Die flüchtigen Bestandtheile des Holzes von Goupia tomentosa[1]). — *Goupia tomentosa* ist ein grofser, in Britisch-Guayana wachsender, als *„Kabucalli"* bezeichneter Baum. Das Holz ist hart und wird zum Schiffbau benutzt. Auf frischen Schnittflächen riecht es nach Baldrian. Bei der Destillation des Holzes im Wasserdampf gehen über: *Ameisensäure*, *Isovaleriansäure*, *Normalcaproylsäure* und *Laurinsäure* neben etwas *Bernsteinsäure*. *Kn.*

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Sigmund Holzmann. Beiträge zur Trennung und Bestimmung der Glieder der gesättigten Fettsäurereihe[2]). — Zur Untersuchung gelangten Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isobutter-, Isovalerian-, Gährungscapron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Cerotinsäure. I. Die *Baryumsalze*. Das von Krasnicki[3]) erwähnte *Baryumformiat*, $(HCOO)_2Ba + 2H_2O$, konnte Verfasser nicht erhalten, sondern nur das wasserfreie Salz. *Baryumacetat* krystallisirt bis zu etwa 10° mit $3H_2O$, bei 15 bis 20° mit $1H_2O$. *Baryumpropionat* krystallisirte bei etwa 10° mit dem gewöhnlichen Wassergehalt ($1H_2O$). *Baryumnormalbutyrat*, aus wässeriger Lösung krystallisirt (bei ?°), war wasserfrei; die verschiedenen beschriebenen Hydrate wurden nicht beobachtet. Für *Baryumisobutyrat*, das erst aus der syrupdicken Lösung nach etwa acht Wochen krystallisirte, wurde der Wassergehalt, $(C_4H_7O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$, bestätigt. *Baryumisovalerianat* konnte nicht in Krystallen erhalten werden; das durch Eintrocknen erhaltene extractähnliche Salz, das unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisches Gefüge zeigte, enthielt 2,2 Proc. Wasser, un-

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 226—229; Chem. News 77, 114. — [2]) Arch. Pharm. 236, 409—441. — [3]) JB. f. 1887, S. 185.

gefähr $^1/_2 H_2O$ entsprechend. *Baryumcapronat.* Das nach Lieben und Rossi[1]) dargestellte Salz, schöne, aus feinen Fasern zusammengesetzte Blättchen, enthielt den der Lieben und Rossischen Formel $3(C_6H_{11}O_2)_2Ba + H_2O$ entsprechenden Baryumgehalt, der Gewichtsverlust bei 105° war etwas zu klein. *Baryumcaprylat*, dünne, glänzende Blättchen, nach Renesse[2]) dargestellt, war wasserfrei. *Baryumcaprinat*, hergestellt durch Fällung aus dem Alkalisalz, Auswaschen mit verdünntem Alkohol, zuletzt mit heifsem Wasser, war wasserfrei. Die Baryumsalze der höheren Fettsäuren sind nicht mehr auf Wassergehalt untersucht. *Baryumlaurinat* wurde aus angeblich (sic!) neutralem Kaliumsalz[3]) durch Chlorbaryum mit zu hohem[4]) Baryumgehalt erhalten, rein dagegen nach der Methode von Heintz, d. h. durch Fällen der heifsen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat in heifser, concentrirter, wässeriger Lösung. Ebenso wurde das *Baryummyristinat* dargestellt, für welches es noch gleichgültig ist, ob das Baryumacetat im Ueberschufs angewendet wird oder nicht. Noch reiner wurde es erhalten, als sowohl Säure wie Baryumacetat in 70 proc. Alkohol gelöst waren. Nach letzterem Verfahren wurde auch *Baryumpalmitinat* und *Baryumstearat* vom richtigen Baryumgehalt erhalten, jedoch nur, wenn jeder Ueberschufs von Baryumacetat vermieden wurde. Andernfalls enthalten die Niederschläge zu viel Baryum. Beim Stearat wurde sogar ein kleiner Ueberschufs der Säure verwendet. Zum Auswaschen wird ebenfalls 70 proc. Alkohol angewendet, da Wasser das Stearat zersetzt (ihm Baryt entzieht). Das Baryumstearat wurde auch nach dem Verfahren von Chevreul, d. h. aus Stearinsäure und Barytwasser in der Siedehitze rein erhalten. Das aus Cerotinsäure in kleinem Ueberschufs mit Baryumacetat dargestellte *Baryumcerotinat* enthielt zu wenig Baryum und wurde erst nach viermaligem Auskochen mit Alkohol von richtiger Zusammensetzung erhalten. — II. Bestimmung und Trennung der ersten Glieder der Fettsäurereihe. Von den hierzu vorgeschlagenen Methoden wurde zuerst die fractionirte Destillation benutzt unter folgeweisem Zusatz solcher Mengen Schwefelsäure zu den neutralen Salzen des zwei bis drei Säuren enthaltenden Fettsäurengemisches, dafs jedesmal nur $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ der Säuren frei gemacht werden konnte. Die

[1]) JB. f. 1873, S. 588; daselbst, sowie auch im Original, ist jedoch die Formel $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ gegeben. — [2]) JB. f. 1874, S. 620. — [3]) Im Original steht Kaliumphosphat. — [4]) Im Original „zu geringem"; auch der berechnete Gehalt ist falsch angegeben (26,60 statt 25,60 Proc.) Die Abhandlung enthält noch andere Rechenfehler in den Analysen.

Destillation geschah durch eingeleiteten Wasserdampf. Nach jedem Zusatz von Schwefelsäure wurde so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte und der Rückstand, der etwas Phenolphtaleïn enthielt, sich röthete. Die einzelnen Destillate wurden mit Normalkali titrirt, die so neutralisirten Flüssigkeiten zur Trockne verdampft und die Rückstände zwei Stunden bei 110° getrocknet. Die so erhaltenen Gewichte wurden mit denjenigen verglichen, welche die Rückstände gehabt haben würden, wenn sie die reinen Kalisalze der einzelnen nächstliegenden Säuren gewesen wären. Beispielsweise wog ein solcher Rückstand 0,7824 g, während er (nach der verbrauchten Kalimenge) als reines Isovalerianat 0,8260 g, als reines Butyrat 0,7432 g hätte wiegen müssen. Die Resultate entsprachen zwar im grofsen Ganzen der Erwartung, dafs die Säuren mit höherem Molekulargewicht vor denen mit niederem in Freiheit gesetzt werden, jedoch wurden in den meisten Fällen nur Säuregemenge gewonnen; nur vereinzelt, so bei Buttersäure mit Capronsäure, gelang die Trennung befriedigend. — Die verschiedene Löslichkeit der Alkalisalze der flüchtigen Fettsäuren in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol und Aceton bietet in einzelnen Fällen ein Trennungsmittel dar. So löst Amylalkohol nach zwei Minuten langem Kochen 0,7 Proc. Natriumpropionat, aber nur 0,1 Proc. Natriumbutyrat. Aceton löst auffallend viel Natriumisovalerianat, nämlich in der Siedehitze 1,8 Proc., dagegen nur 0,04 Proc. Natriumbutyrat und 0,05 Proc. Natriumpropionat. Darauf gegründete Trennungsversuche der Isovaleriansäure von Propionsäure, Buttersäure und auch Capronsäure waren erfolgreich. — Die Anwendbarkeit der besprochenen Trennungsmethoden wurde an einer Tafelbutter geprüft, welche die Verseifungszahl nach Koettstorfer 224,5 und die Reichert-Meifsl'sche Zahl 29,55 ergab, somit den Anforderungen an eine gute Sorte entsprach. Die nach der Verseifung durch alkoholisches Kali mittelst Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren wurden im Dampfstrome destillirt, das milchige, wesentlich die flüchtigen Säuren enthaltende Destillat (2,6 Liter aus 100 g Butter) mit 25 g zerkleinertem Filtrirpapier kräftig durchgeschüttelt und stehen gelassen. Das am nächsten Tage gewonnene klare Filtrat enthielt nur Buttersäure und Capronsäure gelöst (höchstens Spuren von Caprylsäure). Es wurde mit Natron neutralisirt und eingedampft (4,3 g). Ein Theil davon wurde mit Chlorbaryum versetzt, wodurch sich nach einigen Tagen Baryumcapronat ausschied; die Mutterlauge gab, weiter concentrirt, zuerst Gemische, endlich reines Baryumbutyrat. Der andere Theil wurde

durch Destillation mit successivem Schwefelsäurezusatz in 10 Fractionen zerlegt, von denen die vier ersten reine Capronsäure, die fünfte ein Gemenge, die fünf letzten reine Buttersäure ergaben. Das Gewichtsverhältnifs von $C_6 : C_4$ war ungefähr 1:2. — Zu dem Gemenge der beiden Natriumsalze zugesetztes Valerianat konnte mit Aceton gut isolirt werden. — III. Die bereits bekannten Aethylester der Palmitin- und Stearinsäure wurden durch zweistündiges Kochen der Säuren mit etwas mehr als der berechneten Menge 3 Proc. Salzsäure enthaltenden Alkohols dargestellt und so sehr gute Ausbeuten (76 bezw. 80 Proc. der berechneten) erhalten. Der *Palmitinsäureäthylester* schmolz bei 24° und siedete bei 184,5 bis 185,5° (10 mm), der *Stearinsäureäthylester* schmolz bei 33,5° und siedete bei 199 bis 201° (10 mm). Es werden noch einige Schmelzpunkte von Gemischen beider Ester mitgetheilt; das Gemisch gleicher Theile von beiden schmilzt bei 25,4°. *S.*

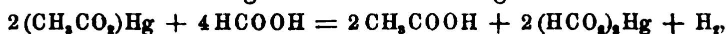
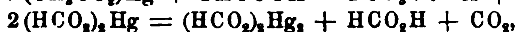
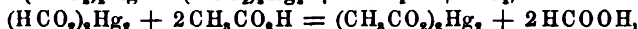
F. Bordas und von Raczkowski. Formeln, um leicht nach der Methode von Duclaux die flüchtigen, bei einer Gährung entstehenden Säuren zu bestimmen [1]). — Aus der Acidität der bei der fractionirten Destillation erhaltenen Destillate wird an Hand von Tabellen die Menge der flüchtigen Fettsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, berechnet. In Betracht gezogen ist das Vorkommen von einer und von mehreren Säuren. *Rh.*

J. Troeger und E. Ewers. Ueber die Elektrolyse der Natriumsalze halogensubstituirter Fettsäuren [2]). — Das *α-dichlorpropionsaure Natrium* liefert bei der *Elektrolyse* an der Anode reinen Wasserstoff, an der Kathode neben Kohlensäure und Sauerstoff ein in Alkohol lösliches Gas, das wahrscheinlich identisch ist mit einem am Boden des Gefäfses sich abscheidenden, sehr flüchtigen und leicht erstarrenden Oele, das nach seinem Chlorgehalt *Dichloräthyldichlorpropionsäureester*, $CH_3 . CCl_2 . COO . (CH_3 . CCl_2)$, sein könnte. — Das *dichloressigsaure* Natrium lieferte in der Hauptsache gasförmige Producte: Wasserstoff neben einem vom Wasser absorbirten Gase (HCl?), Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff; aufserdem entsteht ein öliges, chlorhaltiges Reactionsproduct, das so zersetzlich ist, dafs es nicht analysirt werden konnte. — Die Elektrolyse des *monochloressigsauren* Natriums führte nur zu Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure. Von festen oder flüssigen Substanzen konnte keine Spur erhalten werden. — Es scheint demnach, dafs durch

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 479—483. — [2]) J. pr. Chem. [2] 58, 121—128.

die Anzahl der in die Essigsäure eingetretenen Halogenatome die Beständigkeit der bei der Elektrolyse solcher substituirter Säuren erhaltenen Reactionsproducte gesteigert wird; denn während die Trichloressigsäure ein leicht faſsbares Product liefert, ergiebt die Dichloressigsäure ein solches von geringer Beständigkeit, während bei der Monochloressigsäure überhaupt keines zu beobachten war. — Die Elektrolyse des *β-jodpropionsauren* Natriums ergab an der Anode Wasserstoff und Jod, an der Kathode Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff und ein nicht brennbares Gas. Beim Versetzen der vom Jod abfiltrirten Flüssigkeit mit Natronlauge wurde *Jodoform* erhalten. *Kn.*

Alexander Leys. Bestimmung der Ameisensäure bei Gegenwart von Essigsäure und von leicht oxydirbaren organischen Körpern [1]. — Aus einer Lösung von Mercuriacetat scheiden sich auf Zusatz geringer Mengen von Ameisensäure nach einiger Zeit je nach den Mengenverhältnissen und nach der herrschenden Temperatur Krystalle von Mercuroacetat ab. Diese bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufende Reaction geht beim Erhitzen zum Kochen unter Gasentwickelung schnell vor sich; man hört daher alsbald mit dem Kochen auf. Die Gegenwart von Essigsäure, Alkohol oder Aldehyd hindert nicht die Reaction. Dieselbe verläuft wohl gemäſs den Gleichungen:


$$2(CH_3CO_2)Hg + 4\,HCOOH = 2\,CH_3COOH + 2(HCO_2)_2Hg + H_2,$$

$$2(HCO_2)_2Hg = (HCO_2)_2Hg_2 + HCO_2H + CO_2,$$

$$(HCO_2)_2Hg_2 + 2\,CH_3CO_2H = (CH_3CO_2)_2Hg_2 + 2\,HCOOH,$$

d. h. die Ameisensäure verwandelt das Mercuriacetat in das unbeständige Mercuriformiat, dieses geht spontan in Mercuroformiat über, das seinerseits durch Essigsäure unter Bildung des sehr wenig löslichen Mercuroacetats zerlegt wird. — Diese Reaction tritt schon mit den geringsten Mengen Ameisensäure ein; so bewirken selbst 10 mg derselben schon in der Kälte einen voluminösen Niederschlag. — Im Falle einer Mischung von Essigsäure und Ameisensäure muſs man zwei Möglichkeiten unterscheiden: a) Das Gemisch ist reich an Essigsäure und enthält nur geringe Mengen Ameisensäure, dann verdünnt man mit Wasser, bis man eine Flüssigkeit mit 20 bis 30 Proc. hat. — b) Das Gemisch enthält 1 Thl. Ameisensäure oder mehr auf 20 Thle. Essigsäure, dann verdünnt man zu einer Flüssigkeit mit 2 Proc. — Von der genügend verdünnten Lösung werden 10 ccm in einem Glaskolben mit 20 bis 30 ccm einer 20 proc. Mercuriacetatlösung versetzt,

[1] Monit. scientif. [4] 12, II, 632—634; Bull. soc. chim. [3] 19, 472—478.

auf 100 ccm mit destillirtem Wasser aufgefüllt, 7 bis 8 Minuten bis zum Kochen erhitzt und bis zum folgenden Tage abgekühlt. Man saugt den Niederschlag über Glaswolle ab, wäscht vier- bis fünfmal mit 95 proc. Alkohol, der 2 ccm Eisessig enthält, dann noch wiederholt mit Alkohol und schliefslich mit Aether. Man löst alsdann den getrockneten Niederschlag durch Eintauchen des Saugtrichters in verdünnte Salpetersäure (1 : 1), füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und fällt in 10 ccm der Flüssigkeit das Quecksilber mittelst überschüssigen Chlornatriums. Das Quecksilberchlorür darf nur kurze Zeit bei 100° getrocknet werden, da es selbst bei dieser Temperatur schon flüchtig ist. So zeigte ein Niederschlag von 0,066 g schon am zweiten Tage einen Verlust von 5, am fünften einen solchen von 19 mg. Da 1 Mol. Ameisensäure die Fällung von 1 Mol. Mercurochlorid bewirkt, so ist das Gewicht des letzteren mit dem Factor 0,0976 zu multipliciren. Die Bestimmungen ergaben noch bei einem Gemisch von 99 Proc. Essigsäure und 1 Proc. Ameisensäure gute Resultate, ebenso bei Gemischen von Ameisensäure mit Alkohol bezw. mit Essigsäure und Alkohol, sowie mit anderen Körpern. Auch empfiehlt sich das Verfahren zur Bestimmung von Ameisensäure in gewissen natürlichen Spriten, in käuflichem Formol etc. *Rh.*

A. Plathan. Ueber eine isomorphe Reihe von Formiaten des Calciums, Strontiums, Baryums und Bleies [1]). — Die vier isomorphen Formiate gehören dem rhombisch-sphenoidischen System an. Ihre specifischen Gewichte, Aequivalentvolume, topischen Axen (nach Muthmann), Krystallvolume (nach Schrauf) und Löslichkeitsverhältnisse werden mitgetheilt und eine Reihe von Mischkrystallen zwischen Baryum- und Bleisalz dargestellt. — *Strontiumformiat* krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. Wasser, beim Verdampfen oberhalb 71,9° wasserfrei. Beim Krystallisiren einer Mischung von Strontium- und Bleisalzen in wässeriger Lösung bei 25° fällt bis zu einem Gehalt von 79 Proc. an in Lösung befindlichen Strontiumsalzmolekülen ein Gemisch von $Sr(OCHO)_2 + 2H_2O$ und $Pb(OCHO)_2 + 2H_2O$ aus. *Gthr.*

Carl Goldschmidt. Ueber einige Reactionen des Orthoameisensäureesters [2]). — Claisen [3]) erhielt aus *Orthoameisensäureester* und Anilin Diphenylformamidin, $C_6H_5N{=}CH{-}NHC_6H_5$. Verfasser hat diese Reaction auf *Amidophenole* ausgedehnt und dabei Verbindungen von stark anästhesirender und nur schwach giftiger

[1]) Dissert. Helsingfors 1897; Ref. Zeitschr. anorg. Chem. 18, 86. — [2]) Chemikerzeit. 22, 1033. — [3]) JB. f. 1895, S. 1582.

Wirkung erhalten. Wird eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle Orthoameisensäureester und o-*Anisidin* eine halbe Stunde unter Rückflufs gekocht, abgekühlt und in Wasser gegossen, so scheidet sich das Product aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es weifse, in Wasser unlösliche Krystalle vom Schmelzp. 106°. Das Sulfat ist in kaltem Wasser leicht löslich. Mit *p-Anisidin* entsteht eine bei 112° schmelzende Base, mit *p-Phenetidin* eine bei 115° schmelzende, in Nädelchen krystallisirende Base, deren Chlorhydrat über 200° schmilzt. Mit *o-Phenetidin* konnte das betreffende Product nur schwierig erhalten werden. Beim Kochen von Orthoameisenester mit Essigsäure entsteht Ameisensäure- und Essigester, für welche Reaction eine Erklärung gegeben wird. *S.*

G. Schroeter. Ueber Formhydroxamsäure [1]). — Nef [2]) hatte angegeben, dafs die Formhydroxamsäure, $CH(OH)=NOH$, bei 0° spontan zerfalle. Verfasser hat die *Formhydroxamsäure* schon vor fünf Jahren dargestellt und sie jetzt in Gemeinschaft mit Max Peschkes genauer untersucht. Zur Darstellung wird eine Lösung von reinem Hydroxylamin, deren Gehalt durch Titriren mit Jodlösung und Magnesia bestimmt ist, mit der äquivalenten Menge reinen Ameisensäureesters vermischt und nach einigen Tagen im Vacuum verdunstet. Die Formhydroxamsäure hinterbleibt dann in weifsen, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, welche bei 72 bis 74° schmelzen und bei 80 bis 90° sich explosionsartig zersetzen. Die Zersetzung erfolgt allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur, doch hält sich die Verbindung im Exsiccator wochenlang unverändert. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine äufserst intensive Rothfärbung. Durch ammoniakalische Kupfersulfatlösung wird ein grünes *Kupfersalz*, $CH{\lessgtr}^{NO}_{O}{>}Cu$ gefällt. Durch Erhitzen von α-Benzoylhydroxylamin mit Ameisenester auf 150° wurde statt des erwarteten Formhydroxamsäurebenzoylesters eine flüssige, bei etwa 170° (15 mm) siedende Verbindung $C_{15}H_{16}N_2O = CH{\lessgtr}^{N-OC_7H_7}_{NH.OC_7H_7}$ (Dibenzylester eines Formhydroxamamins, $CH{\lessgtr}^{N-OH}_{NH.OH}$) erhalten. Bei 160° entsteht eine andere, bei 188° (15 mm) siedende Flüssigkeit. *S.*

---

[1]) Ber. **31**, 2190—2192; vgl. Miolati, JB. f. 1892, S. 1369. — [2]) Ann. Chem. **298**, 212; Nef nennt die Verbindung allerdings Formhydroximsäure.

J. U. Nef. Notiz über die Formhydroxamsäure [1]). — Verfasser bemerkt zu der vorstehend besprochenen Arbeit von Schröter, dafs die *Formhydroxamsäure*, der er die Formel HCO —NHOH giebt [den spontanen Zerfall in Knallzsäure habe er von der *Formhydroximsäure*, CH(OH)=NOH, angegeben], in seinem Laboratorium von L. W. Jones [2]) näher untersucht worden sei. Die reine Säure schmilzt bei 81 bis 82°, nicht bei 72 bis 74°, wie Schröter angiebt. Biddle hat nach vergeblichen Versuchen, die Formhydroxamsäure direct zu alkyliren, Aether derselben, HCO —NHOR, ganz glatt durch Erhitzen von 2 Mol. Ameisensäure mit α-alkylirtem Hydroxylamin gewonnen, z. B. *Benzylhydroxamsäure*, $HCO-NH-OCH_2-C_6H_5$, ein dickes Oel von stark sauren Eigenschaften. Biddle hat ferner *Methylisuretin*, $CH(NH)-NH-OCH_3$, und *Benzylisuretin*, $CH(NH)-NH-OCH_2-C_6H_5$, in reinem und krystallisirtem Zustande erhalten. *S.*

Albert W. Smith. Ueber Essiguntersuchung und einige Merkmale reinen Cideressigs [3]). — Der Cideressig ist von dunkelbrauner Farbe, angenehmem Geruch, charakteristischem Geschmack und enthält 2,5 bis 4 Proc. Extract, 0,30 bis 0,50 Proc. Asche. Zur Unterscheidung von anderen Essigsorten (Sprit-, Holz-, Bieressig) und von verfälschtem oder gewässertem Cideressig ist die quantitative Analyse der Asche besonders gut verwerthbar. Die Asche reinen Cideressigs ist leicht schmelzbar, verflüchtigt sich verhältnifsmäfsig schnell und zeigt reine Kaliflamme, während die Asche der mit Wasser verdünnten Essige die Flamme gelb färbt. Im Gegensatz zu anderen Essigen enthält die Cideressigasche, zu deren Bestimmung höchstens 10 ccm Essig zu verwenden sind, und die nur bei dunkler Rothgluth erhitzt werden darf, wenig Chloride und Sulfate, viel Alkalicarbonate und Phosphate. Von den letzteren sind zwei Drittel in Wasser löslich, während gewässerte Essige in Folge des Kalk- und Magnesiumgehaltes des zugesetzten Wassers gröfsere Mengen wasserunlöslicher Phosphate enthalten. Der Verfasser theilt zum Schlufs eine gröfsere Zahl Beleganalysen reinen und verfälschten Cideressigs mit. *Gthr.*

H. Plater-Syberg in Paris. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Essigsäure. D. R.-P. Nr. 99225 [4]). — Man elektrolysirt die Lösung eines Acetats in getrennten Räumen unter Verwendung von Eisenelektroden. Das im Anodenraume erhaltene essigsaure Eisenoxydul läfst man durch Luft zum Oxydsalz oxydiren

---

[1]) Ber. 31, 2720—2721. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 27—36; dieser JB., S. 898. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 3—9. — [4]) Patentbl. 19, 758.

und versetzt dieses mit Kaliumacetat. Beim Erwärmen der Mischung fällt Eisenhydroxyd unter Bildung von Kaliumbiacetat aus. Man erhitzt letzteres, spaltet so freie *Essigsäure* ab und führt das zurückbleibende Kaliumacetat in den Procefs zurück. *Sd.*

A. Schmidt in Kassel. Verfahren zur Reinigung theerige Producte enthaltender Bleiacetatlösung. D. R.-P. Nr. 96764[1]). — Man setzt der zu reinigenden *Bleiacetatlösung* Seifenlösung (15 bis 20 g Seife, in Wasser gelöst, auf etwa 500 g gelösten Bleizucker) zu. *Sd.*

Fréd. Swarts. Ueber die Dibromfluoressigsäure[2]). — Leitet man trockenen Sauerstoff in Dibromdifluoräthylen[3]), das sich in einem mit Rückflufskühler versehenen Kölbchen befindet, so wird es in *Dibromfluoracetylfluorid* umgewandelt, welches unter 757 mm Druck bei 75,4° siedet. Zur Ueberführung desselben in *Dibromfluoressigsäure* wurde es auf — 25° abgekühlt und das halbe Gewicht Eis zugefügt; indem sich dieses langsam löst, verläuft die Reaction ohne Heftigkeit. Die entstandene Flüssigkeit wurde im Vacuumexsiccator von Wasser und Fluorwasserstoff befreit, dann fractionirt. Bequemer, wenn auch mit kleinerer Ausbeute (30 g), erhält man das Dibromfluoracetylfluorid durch Einwirkung von Antimontrifluorid und Brom auf (200 g) *Tribromacetylchlorid*, CBr_3COCl. Letzteres wird aus Tribromessigsäure und Phosphorpentachlorid als farblose, am Licht veränderliche Flüssigkeit vom Siedep. 196,5° erhalten. 3 Mol. derselben wurden mit 2 Mol. SbF_3 und $^1/_3$ Mol. Brom in einem Platinapparat[4]) mit Rückflufskühler 15 Tage lang auf 130° erhitzt; ein abgekühltes Péligot'sches Rohr und eine Alkohol enthaltende U-Röhre dienten zur Verdichtung der flüchtigsten Producte. Die Reaction verläuft nach der Gleichung[5]): $3CBr_3COCl + 2SbFl_3 + Br = 3CBr_2Fl.COFl + SbCl_3 + SbBr_3 + Br$, jedoch bilden sich auch chlorhaltige Säurefluoride[6]) (s. w. unten). Etwa ein Sechstel des Antimonfluorürs bleibt unangegriffen. Durch fractionirte Destillation des von freiem Brom befreiten Productes wurden erhalten: 1. ein Säurefluorid (etwa 10 g) vom Siedep. 51°, das nach dem Natriumgehalt des Natriumsalzes, welches durch Verseifung des entsprechenden *Aethylesters* (aus dem Fluorid und Alkohol, Siedep.

---

[1]) Patentbl. 19, 306. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 849—868. — [3]) JB. f. 1897, S. 1116. — [4]) Der Apparat kann auch aus Glas bestehen, da die Fluoride der substituirten Essigsäuren dies nicht angreifen. — [5]) Die des Originals enthält einen Druckfehler. — [6]) Bei Anwendung von nur 1 Mol. SbF_3 wird fast nur Tribromacetylfluorid erhalten.

150 bis 154°) erhalten war, für *Fluorchlorbromacetylfluorid* erklärt wird [1]); 2. 25 g Dibromfluoracetylfluorid (s. oben); 3. ein bei 130 bis 135° siedendes Säurefluorid, das nach dem Siedepunkte des aus ihnen mit Alkohol dargestellten Esters (235°) als Tribromacetylfluorid angesprochen wird [1]). Aufserdem erhebliche Mengen unentwirrbarer Zwischenfractionen (besonders zwischen 80 und 135°). Endlich entsteht Dibromfluoracetylfluorid auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Chlorbromfluoressigsäure [2]). Bei der Verarbeitung gröfserer Mengen (600 g) Chlordibromacetylchlorid konnten 25 g des genannten Fluorids isolirt werden. Das Zersetzungsproduct desselben mit Eis (s. oben) wird statt der Entwässerung im Exsiccator schon durch Fractioniren unter 50 bis 60 mm Druck von Wasser und Fluorwasserstoff befreit. Hierzu kann auch ein mit Glasperlen gefüllter Glaskolben benutzt werden. Bei 100° wird die Vorlage gewechselt. Bei 124° (35 mm) destillirt die *Dibromfluoressigsäure*, die beim Erkalten zu grofsen weifsen Krystallblättchen erstarrt. Sie schmilzt bei 26,5°, bleibt leicht überschmolzen und siedet fast unzersetzt bei 198° (758 mm), 130° (60 mm). Sie ist in Aether und Chloroform löslich. Die alkoholische Lösung bildet sehr schnell Ester, die wässerige zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Dibromfluormethan. Sie ist eine sehr starke Säure. Ihre Salze sind alle in Wasser löslich und zersetzen sich in der Wärme unter Bildung von Brommetall und Dibromfluoracetylfluorid. Das zerfliefsliche *Natriumsalz* krystallisirt am besten aus Aetheralkohol. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser sehr löslich, aber nicht zerfliefslich, es krystallisirt aus Alkohol in schönen Blättchen. Das *Calciumsalz*, $(CBr_2Fl-CO_2)_2Ca$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Krystallen. Auch in Alkohol stark löslich. Das *Baryumsalz*, $(CBr_2Fl-CO_2)_2Ba + 6H_2O$, wird bei 60° wasserfrei. Es ist zerfliefslich, auch in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln. Der *Aethylester* (aus dem Fluorid durch vorsichtige Zersetzung mit Alkohol) ist eine angenehm campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 173° (760 mm), die am Licht langsam gelblich wird. Dichte $d^{12^0} = 1{,}7854$, $d^{30^0} = 1{,}77097$. Die Dampfdichte wurde bestimmt ($d_a = 9{,}08$). Beim Schütteln mit wässerigem Ammoniak entsteht das ***Amid***, das gröfstentheils gelöst bleibt und mit Aether ausgezogen wird. Es krystallisirt aus Wasser in Prismen, die bei 136° schmelzen,

---

[1]) Ein weiterer Beweis wird nicht gegeben. — [2]) **Swarts**, JB. f. 1895, S. 634; Bull. soc. chim. [3] 15, 1135.

aber schon gegen 100° zu sublimiren anfangen. In Wasser ist es nicht sehr löslich, aber viel löslicher als Dichlorfluor- und Fluorchlorbromacetamid, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem, viel leichter in heifsem Chloroform. Die Bestimmung des *elektrischen Leitungsvermögens* der freien Dibromfluoressigsäure ergab, dafs sie unter allen bisher untersuchten substituirten Essigsäuren die stärkste Säure ist. Die Zahl μ steigt von 302,2 für $v = 4\ l$, bis 359,8 für $v = 1024\ l$. μ_∞ wurde durch Bestimmung des Leitungsvermögens des Natriumsalzes zu 360,1 gefunden. In der folgenden Tafel sind die *Dissociationsgrade* $m = \frac{100\,\mu_v}{\mu_\infty}$ der verschiedenen *trisubstituirten Essigsäuren* für zunehmende Verdünnung zusammengestellt [1]).

Volumen in Litern	Cl_3	$ClBr_2$	Br_3	Cl_2Fl	ClBrFl	Br_2Fl
2	—	49,2	—	56,9	58,6	—
4	—	61,6	—	75,6	75,4	83,9
8	—	78,0	81,2	83,7	83,3	88,6
16	—	87,3	87,7	88,8	87,4	91,9
32	90,1	90,1	89,7	92,6	90,7	93,9
64	93,0	92,3	91,3	95,5	93,7	96,4
128	95,0	94,5	93,3	97,1	95,6	97,4
256	97,0	95,9	95,1	98,0	98,0	98,9
512	98,8	97,4	96,6	99,0	99,3	99,5
1024	99,4	99,3	98,0	99,4	99,8	99,9

S.

Louis Henry. Ueber die Ester der Monochlorderivate der normalen Buttersäure und die Flüchtigkeit der Chloroxyderivate (combinaisons chlorooxygénées) im Allgemeinen [2]). — Aus den kürzlich [3]) beschriebenen Nitrilen der α-, β- und γ-Chlornormalbuttersäure oder auch aus den entsprechenden Amiden wurden durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von Methyl-, Aethyl- oder Normalpropylalkohol die entsprechenden Ester bereitet. Dieselben besafsen folgende Eigenschaften:

---

[1]) Für Trichloressigsäure nach Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 177, für die übrigen Säuren nach früheren Untersuchungen des Verfassers. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 507—520. — [3]) Daselbst, S. 360.

	α - Reihe	β - Reihe	γ - Reihe
Methylester	CH_3—CH_2—CHCl —$COOCH_3$	CH_3—CHCl—CH_2 —$COOCH_3$	CH_2Cl—CH_2—CH_2 —$COOCH_3$
Siedepunkt . .	145—146° (756 mm)	155—156° (750 mm)	175—176° (764 mm)
Dichte bei 11° .	1,0979	1,0916	1,1268
Brechungsindex	1,42526	1,42729	1,43729
Aethylester	CH_3—CH_2—CHCl —$COOC_2H_5$	CH_3—CHCl—CH_2 —$COOC_2H_5$	CH_2Cl—CH_2—CH_2 —$COOC_2H_5$
Siedepunkt . .	163—164° (760 mm)	168—169°	186° (760 mm)
Dichte bei 13° .	1,056	1,060	1,114
Brechungsindex	1,42430	1,42925	1,43731
n-Propylester	CH_3—CH_2—CHCl —$COOC_3H_7$	CH_3—CHCl—CH_2 —$COOC_3H_7$	CH_2Cl—CH_2—CH_2 —$COOC_3H_7$
Siedepunkt . .	182—184° (754 mm)	182—183° (754 mm)	197—198° (754 mm)
Dichte bei 15° .	1,036	0,989	1,088
Brechungsindex	1,42925	1,42727	1,44929

Der normale Buttersäuremethylester siedet bei 102°. Vergleicht man die Differenzen zwischen dieser Zahl und den Siedepunkten des α-, β-, γ-gechlorten Esters (43°, 53°, 73°) mit der Differenz der Siedepunkte von Butan (1°) und primärem resp. secundärem Butylchlorid (78 resp. 68°), so sieht man, dafs der verflüchtigende Einflufs der gleichzeitig vorhandenen Chlor- und Carboxylgruppe von der Stellung abhängt und in γ-Stellung ganz verschwindet. Weitere Beziehungen ergeben sich aus der Gegenüberstellung der Siedepunkte der Methylester mit denen der Nitrile.

		Erhöhung durch den Eintritt des Cl			Erhöhung durch den Eintritt des Cl
n-Butyronitril . .	118°	—	n-Buttersäureester .	102°	—
α-Chlornitril . . .	142°	24°	α-Chlorsäureester .	145°	43°
β-Chlornitril . . .	175°	57°	β-Chlorsäureester .	156°	54°
γ-Chlornitril . . .	195°	77°	γ-Chlorsäureester .	176°	74°

In der β- und γ-Reihe ist also die Erhöhung der Siedepunkte durch das Chlor beim Nitril und Ester fast dieselbe, nicht in in der α-Reihe. In dieser Art werden noch weitere Vergleichungen, unter Hinzunahme der Aethyl- und Propylester, angestellt. Schliefs-

lich wird mitgetheilt, dafs durch Verbindung von fester Crotonsäure (Schmelzp. 72°) mit Chlorwasserstoff dieselbe (β) Chlorbuttersäure entsteht, wie durch Chloriren der n-Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht. *S.*

C. Montemartini. Condensationen mit β-Chlorvaleriansäureester [1]). — Die früher [2]) vergeblich versuchte Bildung von β-Cyanvaleriansäureester aus dem Chlorester und Cyankalium gelingt, wenn man beide Substanzen mit 95 proc. Alkohol 12 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Durch 24 stündiges Kochen des erhaltenen Oeles mit verdünnter Salzsäure wurde (neben unverändertem Chlorester) eine Säure, $C_6H_{10}O_4$, erhalten, die sich durch ihren Schmelzp. 140 bis 141°, sowie die des *Anils* (89°) und der Anilsäure [189 bis 190° [3])] als die erwartete *unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure* erwies. Mit Malonsäureester und Natriumäthylat setzt sich der β-Chlorvaleriansäureester bei sechsstündigem Kochen in alkoholischer Lösung nur zum kleinen Theile um, denn beim nachherigen Destilliren des Productes bestanden drei Viertel desselben aus unverändertem Malonsäure- und Chlorvaleriansäureester. Der rückständige Rest wurde, da er sich beim Destilliren zu zersetzen anfing, mit alkoholischer Kalilösung verseift und lieferte so eine Säure $C_7H_{12}O_4$, die nur partiell krystallisirte. Die feste (Schmelzp. 100°), sowie die flüssige Säure gaben eine *Anilsäure* vom Schmelzp. 127 bis 131°, welcher der *ββ-Dimethylglutarsäure*, $(CH_3)_2C(CH_2COOH)_2$, zukommt [4]). Worauf das Flüssigbleiben eines Theiles der Säure beruht, blieb fraglich. *S.*

C. Montemartini. Einwirkung des Chlors auf Isobutylessigsäure [5]). — Läfst man Chlor auf Isobutylessigsäure unter denselben Bedingungen wie auf Isovaleriansäure [6]), d. h. nahe bei 100° und im Sonnenlichte, einwirken, so entsteht *γ-Chlorisobutylessigsäure*, $(CH_3)_2CCl-CH_2-CH_2-COOH$. Dieselbe wurde von höher gechlorten und unveränderten Antheilen der Isobutylessigsäure getrennt durch Ueberführung in den Aethylester und fractionirte Destillation des Productes bei 30 mm, unter welchem Druck der γ-Chlorisobutylessigester bei 115 bis 125° überging als farblose, stechend ätherisch riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Durch längeres Erhitzen derselben mit Cyankalium und Alkohol auf 150 bis 160° und anhaltendes Kochen des erhaltenen Nitrils

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 305—312. — [2]) JB. f. 1897, S. 1212. — [3]) Auwers, JB. f. 1896, S. 780—781. — [4]) Perkin, JB. f. 1896, S. 715. — [5]) Gazz. chim. ital. 28, II, 290—296. — [6]) JB. f. 1897, S. 1212.

mit Salzsäure wurde eine Säure $C_7H_{12}O_4$ erhalten, die zwar etwas niedriger (80 bis 82°) schmolz als *asymmetrische αα-Dimethylglutarsäure* (Schmelzp. 83,5 bis 85°), aber durch den Schmelzpunkt der Anilsäure (145,5) mit derselben identificirt werden konnte. Hierdurch ist die Stellung des Chlors nachgewiesen. Der Verfasser schliefst aus dem analogen Verhalten der Isovaleriansäure und der Isobuttersäure, dafs beim Chloriren der einbasischen, die Gruppe $(CH_3)_2$=CH– enthaltenden Säuren im Sonnenlicht nahe an 100° stets das tertiäre Wasserstoffatom substituirt wird. *S.*

L. E. O. de Visser. Die Erstarrungspunkte der reinen Stearinsäure und Palmitinsäure und ihrer Gemenge [1]. — Die von Heintz angegebenen Temperaturen, besonders der Erstarrungspunkte, sind in Folge von Ueberschmelzung zu niedrig. Verfasser bestimmt die Erstarrungspunkte durch Eintauchen des Thermometers in 50 g der beständig umgerührten Schmelze. Weitere Vorsichtsmafsregeln sind angegeben. Die *Stearinsäure* war aus „Minjak Tingkawand", einem Pflanzenfett von Borneo, dargestellt und nach dem Abpressen der Oelsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bis Krystalle wie Abdampfungsrückstand der Mutterlauge (beide nach nochmaliger Verseifung, um etwaige durch Esterbildung bewirkte Fehler auszuschliefsen) denselben Erstarrungspunkt besafsen. Dies war nach der 45. Krystallisation der Fall. Die Säure wurde dann noch sechsmal umkrystallisirt. Ihr Erstarrungspunkt ist 69,320°. Die *Palmitinsäure* war aus chinesischem Pflanzenfett, aus dem Samen von Stillingia sebifera, das nur wenig Stearinsäure enthält, bereitet und auf dieselbe Art gereinigt. Die 36 mal umkrystallirte Säure erstarrt bei 62,618°. Die Erstarrungspunkte der Mischungen sind tabellarisch und graphisch zusammengestellt. Den niedrigsten Erstarrungspunkt — nach graphischer Interpolation 54,8175° — besitzt eine Mischung, welche 29,76 Proc. Stearin enthält. Aufserdem zeigt die Curve bei 56,4° einen sehr bemerkenswerthen Inflexionspunkt, in welchem ihre Tangente der Abscissenaxe parallel läuft. In der Nähe dieses Punktes, der 47,5 Proc. Stearinsäure entspricht, hat ein Wechsel in der Zusammensetzung keinen merklichen Einflufs auf den Erstarrungspunkt. Die aus dieser Mischung krystallisirende feste Substanz ist identisch mit der flüssig bleibenden, diese Mischung oder feste Lösung verhält sich also wie eine einheitliche Substanz, sie enthält nur *eine* feste Phase. Sie wird auch durch partielle Lösung in Alkohol nicht verändert, Gelöstes

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 182—189, 346—348.

wie Ungelöstes haben dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt. Verfasser hält es für selbstverständlich, dafs die Erstarrungscurve binärer Mischungen anderer Stoffe, welche das Phänomen der festen Lösung zeigen, einen analogen Punkt besitzen. Der tiefste Erstarrungspunkt (54,82°) ist dagegen der kryohydratische Punkt. Hier sind zwei feste Phasen vorhanden, eine feste Lösung von Palmitinsäure in Stearinsäure, eine von Stearinsäure in Palmitinsäure von ungleicher Zusammensetzung. Demgemäfs wird dies Gemenge auch durch Alkohol in zwei verschiedene Gemenge zerlegt; die Lösung enthält ein palmitinreicheres als der Rückstand. *S.*

H. Priester in Lauenburg in Pommern. Schwefelfreie Zündmasse für Sicherheitszündhölzer. D. R.-P. Nr. 95943 [1]). — An Stelle des Schwefels in den *Zündmassen* der Streichhölzer soll mit Vortheil stearinsaurer Kalk, palmitinsaure Thonerde, ölsaures Bleioxyd oder harzsaures Manganoxyd verwendet werden. *Sd.*

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Louis Henry. Ueber verschiedene ungesättigte Verbindungen. II. Ueber Crotonderivate $CH_3.CH:CH.C$ [2]). — Unter den einfachen Crotonsäureverbindungen war das Chlorid bisher nicht dargestellt worden. Das *Crotonylchlorid*, $CH_3.CH:CH.COCl$, wird aus der Crotonsäure durch Einwirkung von Phosphortrichlorid gewonnen. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,295 bei 16° und siedet bei 124 bis 125°, also 25° höher als Butyrylchlorid. Wie Acrylchlorid reagirt auch Crotonylchlorid mit Alkohol unter Bildung von β-Chlorbuttersäureester, $CH_3.CHCl.CH_2.CO.OC_2H_5$. Die Siedepunkte der Ester der Buttersäure und der Crotonsäure, sowie die der Butyl- und Crotylalkohole werden in der Abhandlung mit einander verglichen. *Ht.*

Franz Kietreiber. Ueber die Condensation der Fettaldehyde mit Propionsäure [ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction] [3]). — Werden äquimolekulare Mengen propionsaures Natrium, Isobutyraldehyd und Propionsäureanhydrid im Rohr auf 190 bis 200° durch 30 Stunden erhitzt, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung die *Isobutylidenmethylessigsäure*, $(CH_3)_2CH.CH:C(CH_3).COOH$, welche eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, schwach brenzlichem Geruche bildet und unter 15 mm Druck bei 115 bis

---

[1]) Patentbl. 19, 156. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 42—45. — [3]) Monatsh. Chem. 19, 727—737.

116° siedet. Die Ausbeute betrug etwa 20 Proc. vom angewendeten Aldehyde. Das Kalksalz bildet weifse, seidenglänzende, federförmige Krystalle und ist in warmem Wasser leicht löslich. Das Silbersalz, $C_7H_{11}O_2Ag$, wurde als weifser, krystallinischer, in viel heifsem Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Das Baryumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$, bildet eine gelbliche, blätterige, krystallinische Masse. Das *Dibromadditionsproduct* der Säure, $C_7H_{12}O_2Br_2$, bildet gelblichweifse Krystalle (aus Petroläther) vom Schmelzp. 73°. Bei der Oxydation der Isobutylidenmethylessigsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht die *Dioxysäure*, $C_7H_{14}O_4$, welche, aus einem Gemenge von Aether und Petroläther umkrystallisirt, bei 114 bis 115° schmilzt. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Acetaldehyd, propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid im Rohr auf 120 bis 130° entsteht *Tiglinsäure*, $CH_3.CH:C(CH_3).COOH$, vom Schmelzp. 64°. Die Ausbeute an Tiglinsäure war fast doppelt so grofs als die an Isobutylidenmethylessigsäure. Dagegen verlief der Versuch mit Oenanthol ohne positives Resultat. Es scheint also, dafs die Reaction nur mit niedrigeren Aldehyden glatt verläuft und beim Aufsteigen in der Reihe schliefslich versagt. *Min.*

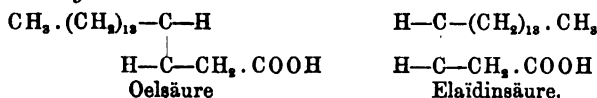
Michael v. Seńkowski. Ueber Veränderung der Oelsäure bei jahrelangem Aufbewahren [1]. — E. Salkowski [2] hatte beobachtet, dafs aus einer über 19 Jahre aufbewahrten *Oelsäure* sich Krystalle abgeschieden hatten, die bei 48° schmolzen. Der Verfasser hat diese Krystalle näher untersucht. Aus der Bestimmung der Säurezahl, constanten Aetherzahl, constanten Verseifungszahl, Jodzahl, Acetylsäurezahl, Acetylätherzahl und Acetylzahl berechnet er, dafs die fragliche Substanz aus 32,1 Proc. Oelsäure, 8,3 Proc. Stearolacton, 20,6 Proc. Oxystearinsäure und 39 Proc. eines unbekannten Restes bestehe, der wohl ein Antheil Oxysäure sei, der aus näher erörterten Gründen der Einwirkung des Essigsäureanhydrids entgangen sei. Man kann sich vorstellen, dafs die Oelsäure zunächst in ein (isomeres) Lacton übergeht, das sich dann durch Aufnahme von Wasser in die entsprechende Oxysäure verwandelt. *S.*

Frank George Edmed. Constitution der Oelsäure und ihrer Derivate. Theil I [3]. — Nach Saytzeff geben *Oleïnsäure* und *Elaïdinsäure* bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung zwei *Dioxystearinsäuren* vom Schmelzp. 134° und 99°. Nach den

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 25, 434—439. — [2] Festschrift zu Virchow's Jubiläum 1891, S. 19. — [3] Chem. Soc. J. 73, 627—634; Chem. News 77, 259.

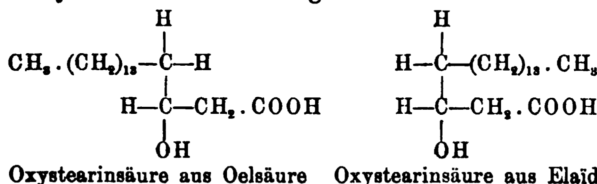
Untersuchungen des Verfassers bilden diese Säuren das Hauptreactionsproduct; daneben entstehen aber noch *Pelargonsäure*, *Azelaïnsäure* und *Oxalsäure*, die durch weitere Oxydation der Dioxystearinsäure gebildet werden. Dagegen konnte die von Spiridonoff behauptete Bildung von Sebacinsäure, Korksäure und Caprylsäure nicht beobachtet werden. Die Thatsache, dafs die aus Elaïdinsäure erhaltene Dioxystearinsäure leichter oxydirt werden kann als die isomere Verbindung, bekräftigt die Annahme einer *stereoisomeren* Form für Elaïdinsäure. Die Bildung von Pelargonsäure und Azelaïnsäure liefert einen weiteren Beweis für die der Oelsäure und Elaïdinsäure zugeschriebene Formel $CH_3.[CH_2]_7.CH:CH.[CH_2]_7.COOH$. — Bei der Oxydation der Oelsäure mit Chromsäure, die nur sehr langsam verläuft, entsteht neben einer geringen Menge Pelargonsäure in der Hauptsache Azelaïnsäure, aber keine anderen Producte. Unterwirft man Oelsäure und Elaïdinsäure der Kalischmelze, so wird *Palmitinsäure* in nahezu theoretischer Menge neben etwas *Essigsäure* und *Oxalsäure* gebildet, während Pelargonsäure, Azelaïnsäure und Dioxystearinsäure, welch letztere von Wagner als Zwischenproduct der Reaction betrachtet wird, nicht aufgefunden werden konnten. *Kn.*

Alex. Tscherbakoff und Alex. Saytzeff. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Elaïdinsäure [1]. — Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *Oelsäure* wird *Oxystearinschwefelsäure*, $C_{17}H_{34}(COOH)(O.SO_2.OH)$, gebildet, welche beim Kochen mit Wasser *Oxystearinsäure*, $C_{17}H_{34}(COOH)(OH)$, giebt, und aufser dieser „*Metaoleïnsäure*", ein Gemisch anhydrischer Derivate der Oxystearinsäure, die sich unter der Einwirkung von Alkalien mehr oder minder leicht hydratisiren. Die Elaïdinsäure ist eine der Oelsäure *geometrisch isomere* Substanz:



Oelsäure Elaïdinsäure.

Verbinden sich beide Säuren mit 1 Mol. Wasser, so müfsten unmittelbar Oxystearinsäuren von folgenden Formeln erhalten werden:



Oxystearinsäure aus Oelsäure Oxystearinsäure aus Elaïdinsäure.

---

[1] J. pr. Chem. [2] 57, 27—35; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 131—138.

Es ist aber im gegebenen Falle denkbar, dafs diese geometrisch isomeren Oxystearinsäuren eine und dieselbe beständige Form annehmen können, insofern die an mittlere Kohlenstoffatome geketteten Radicale die Fähigkeit haben, eine Drehung auszuüben, was durch ihre zu einander gröfser ausgebildete Verwandtschaft bedingt wird. Man könnte also erwarten, dafs Oelsäure und Elaïdinsäure ein und dieselbe Oxystearinsäure geben würden. Dies gilt auch für die von anderen Chemikern vorgezogenen Formeln:

Oelsäure — Elaïdinsäure.

Reaction der Elaïdinsäure mit Schwefelsäure. Geschmolzene und bis zur beginnenden Krystallisation wieder abgekühlte Elaïdinsäure wurde unterhalb 50° allmählich und vorsichtig mit Schwefelsäure von 65,5° Bé. versetzt. Am folgenden Tage wurde das Reactionsproduct mit dem doppelten Volum Wasser versetzt und die dabei abgeschiedene ölige Schicht mit siedendem Wasser digerirt. Die äufsere Beschaffenheit des abgekühlten Gemenges wies darauf hin, dafs sich der Hauptsache nach nicht Oxystearinsäure, sondern deren anhydrische Abkömmlinge gebildet hatten. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wurde eine krystallinische Substanz erhalten, deren Zusammensetzung und Eigenschaften sie als mit der aus Oelsäure erhaltenen Oxystearinsäure identisch erscheinen liefsen. Schmelzp. 82 bis 85°. Insbesondere werden die Säuren beider Provenienz bei der Destillation im luftverdünnten Raum in Säuren der Oelsäurereihe umgewandelt. *Kn.*

R. W. Collinson und W. H. Perkin jun. Lauronolsäure[1]). — *Lauronolsäure* wird durch Natriumamalgam nicht reducirt. Durch Bromwasserstoff wird sie in ein Hydrobromid, $C_9H_{15}O_2Br$, übergeführt, Schmelzp. 133° (unter Zersetzung), und durch Brom in Chloroformlösung in eine Substanz von der anscheinenden Zusammensetzung $C_9H_{13}O_2Br$, Schmelzp. 185°. — Kochen mit verdünnter Salpetersäure führt zu einem Stoff von der Formel $C_9H_{13}(NO_2)O_2$, Schmelzp. 170°, mit Wasserdämpfen flüchtig. — Eine kalte Auflösung des Natriumsalzes der Lauronolsäure, mit Kaliumpermanganat oxydirt, liefert eine syrupöse Säure $C_9H_{14}O_5$. — Erwärmen der Lauronolsäure mit Schwefelsäure auf 30 bis 40° führt zu vollständiger Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxyd. *Kn.*

---

[1]) Chem. News 77, 210.

Samuel Barnett Schryver. Versuche über Camphersäure[1]. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird *Lauronolsäure* vollständig verbrannt. Auch durch Salpetersäure wird sie heftig unter Bildung von Oxalsäure angegriffen; daneben entsteht *Nitrocampholacton*, $C_9H_{13}O_2(NO_2)$, Schmelzp. 171°, unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig *Hydroxylaminocampholacton*, $C_9H_{13}O_2$ (NHOH), Schmelzp. 148°, reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte; geht bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in *Nitrosocampholacton*, $C_9H_{13}O_2(NO)$, über, hellgrüne Substanz, Schmelzp. 117°. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, giebt Nitrocampholacton *Aminocampholacton*, $C_9H_{13}O_2(NH_2)$, grofse perlmutterglänzende Tafeln aus Wasser, Schmelzp. 39°, nach dem Verwittern 66°. Liefert ein Chloroplatinat, $[C_9H_{15}O_3.NH_2]_2H_2PtCl_6$, und läfst sich durch salpetrige Säure in *Hydroxycampholacton*, Schmelzp. 118°, überführen. Durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Lauronolsäure können nach einander das Nitrosocampholacton und das Nitrocampholacton ebenfalls erhalten werden. Auch Campholacton selbst kann durch HNO_3 direct in die Nitroverbindung übergeführt werden. *Kn.*

G. Blanc. Ueber die Constitution der Isolauronolsäure[2]. — Während die *Isolauronolsäure* ohne jede Zersetzung bei 248 bis 249° überdestillirt, zersetzt sie sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 300° nach der Gleichung: $C_9H_{14}O_2 = C_8H_{14} + CO_2$ in Kohlensäure und einen *Kohlenwasserstoff* C_8H_{14}. Derselbe bildet eine farblose, bewegliche, schwach nach Campher riechende, unter 758 mm Druck bei 108,5° siedende, an der Luft sich schnell oxydirende Flüssigkeit und ist identisch mit dem von Damsky[3] beim Erhitzen von Sulfocamphylsäure mit Chlorammonium erhaltenen Kohlenwasserstoffe, ferner mit dem von Königs und Meyer[4] beim Erhitzen von Sulfocamphylsäure mit Phosphorsäure und Aetzbaryt im geschlossenen Rohre auf 190° gewonnenen Kohlenwasserstoffe. Den gleichen Kohlenwasserstoff erhielt auch Moitessier bei der trockenen Destillation von camphersaurem Kupfer und wahrscheinlich auch Wreden[5] beim Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 200°. Verfasser stellte von diesem Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} auch

[1]) Chem. Soc. J. 73, 559—569; Chem. News 77, 198. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 699—706; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1221 ff. — [3]) Ber. 20, 2959; JB. f. 1887, S. 1908 ff. — [4]) Ber. 27, 3470; JB. f. 1894, S. 1401. — [5]) Ann. Chem. 187, 171.

das schon von Damsky (l. c.) beschriebene Chlorhydrat und Dibromid dar. Mit Aluminiumchlorid und Säurechloriden reagirt der Kohlenwasserstoff in derselben Weise wie die Benzolkohlenwasserstoffe. So wurde beim Behandeln desselben mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid das *Keton* $C_8H_{13}COCH_3$ erhalten, welches sich als identisch mit dem Einwirkungsproducte von Zinkmethyl auf Isolauronylchlorid [1]) erwies. Durch eine 4 proc. Kaliumpermanganatlösung wird der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} zu der bei 49° schmelzenden und von dem Verfasser [2]) schon bei der Oxydation der Isolauronolsäure mit Chromsäure gewonnenen *Dimethylhexanonsäure* oxydirt, welche Tiemann [3]) auch bei der Oxydation der β-Dioxydihydrocampholensäure, des Campherisophorons und der Campholenoxydsäure erhielt, und welche bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Brom in die *αα*-Dimethylglutarsäure vom Schmelzp. 83,5° übergeht. Hiernach mufs das bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} entstehende *Keton* $C_8H_{13}COCH_3$ die Constitution $(CH_3)_2{=}C[-C(CH_3){=}C(COCH_3), -CH_2-CH_2]$, die Isolauronolsäure die Constitution $(CH_3)_2{=}C[-C(CH_3){=}C(COOH), -CH_2-CH_2]$ und der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} die Constitution $(CH_3)_2{=}C[-C(CH_3){=}CH, -CH_2-CH_2]$ besitzen. Der aus der Camphansäure bezw. der Lauronolsäure gewonnene, gegen 120° siedende isomere *Kohlenwasserstoff* C_8H_{14} müfste dagegen nach der Formel $(CH_3)_2{=}C[-CH(CH_3)-CH, -CH_2-CH]$ constituirt sein. *Wt.*

Ferd. Tiemann. Ueber die Umwandlung von Geraniumsäure in Citronellsäure [4]). — Um die von Tiemann und Schmidt [5]) auf analytischem Wege erkannte Beziehung zwischen *Geraniumsäure* $(CH_3)_2C{=}CH-CH_2-CH_2-C(CH_3){=}CH-CO_2H$ und *Citronellsäure* $(CH_3)_2C{=}CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CO_2H$ durch Synthese zu controliren, wurde versucht, die Geraniumsäure zu Citronellsäure zu reduciren. Mit Natriumamalgam und Wasser gelingt dies nicht, wohl aber durch schnelles Eintragen von Natrium (20 g) in die kochende Lösung von Geraniumsäure (20 g) in Amylalkohol (200 g). Die Ausbeute an reiner Citronellsäure betrug mehr als 60 Proc. der Geraniumsäure. Eigenschaften:

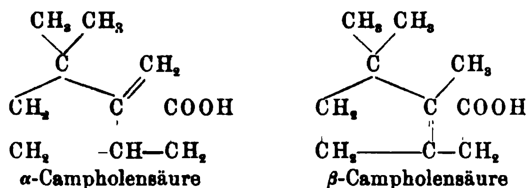
---

[1]) Compt. rend. **124**, 624; Bull. soc. chim. [3] **17**, 730; JB. f. 1897, S. 1222. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 533. — [3]) Ber. **30**, **242**, **404**; JB. f. 1897, S. 2242—2251. — [4]) Ber. **31**, 2899—2903; vgl. Tiemann, Ber. **31**, 818—824. — [5]) JB. f. 1896, S. 1492.

	Synthetische Citronellsäure (optisch inactiv)	Citronellsäure aus Citronellol über das Oxim und Nitril bereitet	Citronellsäure von Tiemann und Schmidt
Siedepunkt	157° (23 mm)	152° (18 mm)	143° (10 mm)
Volumgewicht	0,9292 bei 21°	0,9260	0,9308
Brechungsindex n_D . .	1,4534	1,4531	1,4545
Molekularrefraction . .	49,49	49,64	49,90

Die für $C_{10}H_{18}O_2|\!=$ berechnete Molekularrefraction ist 49,44. Citronellsäurenitril wird durch alkoholisches Kali schwer verseift; als Zwischenproduct kann man *Citronellsäureamid*, $C_{10}H_{19}NO$, erhalten, das aus siedendem Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 81,5 bis 82,5° krystallisirt und sich leicht in Alkohol, Aether, Essigester, Benzol, schwer in Wasser löst. Durch Destillation von Citronellsäure mit Kalk und Calciumformiat wurde Citronellal in kleiner Menge erhalten. *S.*

L. Bouveault. Constitution der Campholensäuren und ihrer Derivate [1]). — Entsprechend seiner Campherformel [2]) stellte Verfasser für die *α-* und *β-Campholensäure* folgende Constitutionsformeln auf:



und wies nach, dafs dieselben mit allen Reactionen dieser Säuren im völligen Einklang stehen. *Wt.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

E. Lambling. Ueber die Phenylurethane der Ester und Nitrile einiger Oxysäuren [3]). — A. W. Hofmann und seine Schüler haben gezeigt, dafs sich das Phenylisocyanat mit zahlreichen Alkoholen der fetten und aromatischen Reihe und auch mit Phenolen zu Phenylurethanen verbindet. Gleichwohl kann

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 565—573. — [2]) Daselbst [3] 17, 990; JB. f. 1897, S. 2252. — [3]) Compt. rend. 127, 64—67; Bull. soc. chim. [3] 19, 771—779.

die Reaction keine allgemeine sein, denn Gumpert[1]) fand, dafs Phenylisocyanat auf o-Nitrophenol nur schwierig und auf Pikrinsäure gar nicht reagirt. Die Reaction scheint also durch den durch benachbarte negative Gruppen wachsenden sauren Charakter des Alkoholhydroxyls begrenzt zu sein. Von diesem Gesichtspunkte aus hat der Verfasser Phenylisocyanat auf eine Anzahl von Verbindungen einwirken lassen, die C_6H_5, CN, CO u. s. w. enthalten, jedoch in jedem Falle ein Urethan, und zwar mit vorzüglicher Ausbeute, erhalten. Die Einzelheiten der Darstellungen wolle man aus dem Original ersehen. 1. *Phenylurethan des Glycolsäureesters*, $CO_2C_2H_5-CH_2-O-CO-NHC_6H_5$, wird aus Phenylisocyanat und Glycolsäureester bei 130° erhalten. Es krystallisirt aus Aether-Petroläther in seidenglänzenden, langen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzp. 65°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser. Kocht man es einige Augenblicke mit der berechneten Menge Aetznatron und säuert an, so wird das *Phenylurethan der Glycolsäure*, $COOH-CH_2-O-CO-NHC_6H_5$, in mikroskopischen vierseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 134 bis 135° erhalten, sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, weniger in Chloroform, wenig in Wasser. 2. *Phenylurethan des Glycolsäurenitrils*, $CN-CH_2-O-CO-NHC_6H_5$, bildet sich aus den Componenten bei 130°. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther werden lange, mikroskopische, zu Sternen gruppirte Prismen erhalten, die bei 74 bis 75° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. 3. *Phenylurethan des Milchsäureesters*, $CO_2C_2H_5-CH(CH_3)-O-CO-NHC_6H_5$. Bildungstemperatur 160 bis 180°. Röthliches, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, das sich beim Destilliren unter Bildung von Diphenylharnstoff zersetzt. Beim Vermischen mit etwa 10 proc. Natronlauge erstarrt es zu einer Krystallmasse vom *Phenylurethan des Natriumlactats*, $CO_2Na-CH(CH_3)-O-CO-NHC_6H_5$, welches aus heifsem Alkohol in langen mikroskopischen Prismen krystallisirt. Salzsäure fällt aus seiner wässerigen Lösung das *Phenylurethan der Milchsäure*, $CO_2H-CH(CH_3)-C-CO-NHC_6H_5$, in unregelmäfsigen mikroskopischen Blättchen vom Schmelzp. 139 bis 140°, sehr löslich in Alkohol und Aether, weniger in Chloroform, aus dem es in feinen Nadeln krystallisirt. 4. *Phenylurethan des Trichlormilchsäureesters*, $CO_2C_2H_5-CH(CCl_3)-O-CO-NHC_6H_5$. Bildungstemperatur 180 bis 190°. Das anfangs ölige Product krystallisirt langsam. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung

[1]) JB. f. 1885, S. 592.

von Aether (1 Thl.) und Petroläther (4 Thln.) werden mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 51,5° erhalten, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ein wenig in heifsem Wasser lösen. Durch Verseifung wird direct ein *inneres Anhydrid* erhalten [1]. 5. *Phenylurethan des Trichlormilchsäurenitrils*, $CN-CH(CCl_3)-O-CO-NHC_6H_5$, aus Chloralcyanhydrat und Phenylisocyanat bei 130 bis 140°. Aus Aether-Petroläther (1:4) als krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 115 bis 116° erhalten, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. 6. *Phenylurethan des β-Oxybuttersäureesters*, $CO_2C_2H_5-CH_2-CH(CH_3)-O-CO-NHC_6H_5$, wird wie das des Milchsäureesters erhalten und bildet ein röthliches, nicht destillirbares Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. 7. *Phenylurethan des α-Oxyisobuttersäureesters*, $CO_2C_2H_5-C(CH_3)_2-O-CO-NHC_6H_5$. Bildungstemperatur 180°. Krystallisirt aus Petroläther (mit etwas Aether) in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 77,5°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Bei der Verseifung wird theils *α-Oxyisobuttersäureanilid*, $(CH_3)_2C(OH).CO.NHC_6H_5$, in glimmerartigen Blättchen vom Schmelzp. 130° erhalten [2], theils das *Phenylurethan der α-Oxyisobuttersäure*, $CO_2H-C(CH_3)_2-O-CO-NHC_6H_5$, mikroskopische Prismen und Nadeln vom Schmelzp. 129°, löslich in Alkohol und Aether, weniger in Chloroform. 8. *Phenylurethan des Phenylglycolsäureesters*, $CO_2C_2H_5-CH(C_6H_5)-O-CO-NHC_6H_5$ [3]. Bildungstemperatur 130 bis 140°. Krystallisirt aus Aether-Petroläther in kleinen blumenkohlartigen Gruppen mikroskopischer Nadeln vom Schmelzp. 93°, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Einen Augenblick mit der zur Verseifung erforderlichen Menge Natronlauge gekocht, liefert es theils *Phenylglycolanilid*, $C_6H_5-CH(OH)-CO-NHC_6H_5$ [4], das sich beim Erkalten ausscheidet und aus Alkohol in glänzenden, mikroskopischen, rautenförmigen Blättchen vom Schmelzp. 146° krystallisirt, theils das *Phenylurethan der Phenylglycolsäure*, $CO_2H-CH(C_6H_5)O-CO-NHC_6H_5$, welches beim Ansäuern der Mutterlauge in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 146° ausfällt, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, wenig in Petroläther. Seine Lösung in Sodalösung verwandelt sich sogleich in eine Masse von Krystallnadeln des *Natriumsalzes*. 9. *Phenylurethan des Phenylglycolsäurenitrils*, $CN-CH(C_6H_5)-O-CO-NHC_6H_5$. Bildungstemperatur 110°. Krystallisirt aus Aether-Petroläther in Nadeln oder mikroskopischen

---

[1] Lambling, Bull. soc. chim. [3] 19, 779. — [2] Vgl. Tigerstedt, JB. f. 1892, S. 1897. — [3] In Compt. rend. befinden sich in diesem Abschnitt einige Irrthümer. — [4] Vgl. Haller, JB. f. 1895, S. 1729; Compt. rend. 121, 189.

Prismen vom Schmelzp. 105°, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Verfasser hat ferner Phenylisocyanat auf eine Anzahl tertiärer Alkohole einwirken lassen. I. *Phenylurethan des Trimethylcarbinols*, $(CH_3)_3C-O-CO-NHC_6H_5$, bildet sich bei 110° und krystallisirt aus Petroläther in leichten Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135°, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. II. *Phenylurethan des Amylenhydrats*, $C_2H_5-C(CH_3)_2-O-CO-NHC_6H_5$, bildet sich neben ziemlich viel Diphenylharnstoff beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Amylenhydrat (Siedep. 101 bis 104°) auf 135° und krystallisirt aus Petroläther in feinen, bei 42° schmelzenden Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther lösen. III. Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Pinakon auf 150 bis 160° entweicht viel Kohlensäure, während eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit destillirt. Gleichzeitig entsteht viel Diphenylharnstoff. Ein Urethan konnte nicht isolirt werden. *S.*

Thomas Purdie und G. Druce Lander. Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbermalat und auf Silberlactat [1]). — Die Verfasser haben früher [2]) gezeigt, dafs das hohe Drehungsvermögen der Producte aus *Silbermalat* und *Aethyljodid*, sowie *Isopropyljodid* darauf zurückzuführen ist, dafs gleichzeitig die Ester der stärker activen *Alkyloxybernsteinsäure* entstehen. Aehnlich verhält sich das Silbersalz der inactiven *Milchsäure*. Mit *Isopropyljodid* entsteht der Ester der normalen oder *Isopropoxypropionsäure* in beträchtlicher Menge. Die Substanz liefs sich ähnlich wie das Aepfelsäurederivat von dem beigemengten Milchsäureester trennen. Auch bei der Einwirkung von *Aethyljodid* auf inactive *Milchsäure* entsteht etwas *Aethoxypropionsäure*, aber in so geringer Menge, dafs eine Isolirung nicht möglich war. Einige inactive *Aethoxypropionsäuren* wurden durch Alkaloide gespalten, wobei sich ergab, dafs die Säuren weit stärker activ sind als Milchsäure. Da die Bildung der Aethoxysäuren bei dieser Reaction eine allgemeine ist, kann man dieselbe nicht zur Darstellung von Estern der Oxysäuren anwenden. Auch bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf *Silbertartrat* tritt eine analoge Reaction ein, die verursacht, dafs die entstandenen Weinsäureester scheinbar eine abnorme hohe Drehung besitzen. *Kn.*

Thomas Purdie und G. Druce Lander. Optisch active Alkyloxypropionsäuren [3]). — Die aus dem *Silbersalz* und *Alkyljodiden* dargestellten *Milchsäureester* zeigen ein weit höheres

[1]) Chem. Soc. J. 73, 287—301; Chem. News 77, 163. — [2]) JB. f. 1896, S. 159, 802. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 862—878; Chem. News 78, 251.

Drehungsvermögen als die nach anderen Methoden gewonnenen. Verfasser vermutheten, dafs bei der Darstellung aus dem Silbersalz *Alkyloxypropionsäuren* als Nebenproducte mitgebildet würden, und dafs diese die stärkere Activität der so gewonnenen Producte bewirkten. Um ihre Hypothese zu prüfen, untersuchten Verfasser die *l-Methoxy-*, *d-Aethoxy-* und *d-Propoxypropionsäuren*, ihre Natrium- und Calciumsalze, sowie das Baryum- und Silbersalz der d-Aethoxypropionsäure hinsichtlich ihres Drehungsvermögens. Die *Aethersäuren* wurden dargestellt aus *α-Chlorpropionsäureestern* und *Natriumalkylaten*. Die erhaltenen racemischen Ester wurden verseift und die Säuren vermittelst der *Morphin-* oder *Cinchonidinsalze* in ihre optisch activen Componenten zerlegt. Es zeigte sich, dafs durch Einführung eines Alkyls an Stelle des alkoholischen Wasserstoffatoms das Drehungsvermögen der Milchsäure bedeutend erhöht wird. Die Molekularrotation von Alkalilactaten in verdünnter wässeriger Lösung beträgt 14,5°, die des Natriumäthoxypropionats 68,77°. Auch das Molekulargewicht des eingetretenen Alkyls beeinflufst das Drehungsvermögen, indem dasselbe mit zunehmendem Gewicht eine deutliche Steigerung erfährt. [Methyl : Aethyl : Propyl = 65,56 : 68,77 : 79,82.] *Kn.*

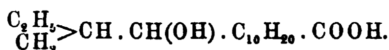
C. H. Boehringer u. Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh. Darstellung von Doppelverbindungen aus Antimonlactat und Lactaten der Alkalien, Erdalkalien und Erdmetalle. D. R.-P. Nr. 98939 [1]). — Zur Gewinnung *antimonreicher Lactate* trägt man Antimonoxyd in die Lösung der Lactate eines Alkalis, Erdalkalis oder Erdmetalls ein. *Antimonnatriumlactat*, $SbO.(C_3H_5O_3)_2.NaC_3H_5O_3$, erhält man beispielsweise durch Digeriren von käuflichem Antimonoxyd (1 Mol.) mit einem Gemisch von Milchsäure (2 Mol.) und Natriumlactat (4 Mol.). *Sd.*

N. Kromer. Beitrag zur Kenntnifs der Jalapinolsäure [2]). — Die mit dem Namen *Jalapinolsäure* belegte, durch Einwirkung von Mineralsäuren auf das Harz der sogenannten falschen *Jalape* entstehende fettartige Säure wurde einer Untersuchung unterzogen, die zu folgenden Resultaten führte: Die Jalapinolsäure ist eine *Oxyhexadecylsäure [Hexadekanolsäure]*, $C_{16}H_{32}O_3$, Schmelzp. 67 bis 68°, die mit der normalen Hexadekanolsäure nicht identisch, sondern derselben isomer ist. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Ester dieser Säure kann der Hydroxylwasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt werden. Die erhaltenen

---

[1]) Patentbl. 19, 758. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 448—466.

Acetylderivate von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}.(OCOCH_3).COOR$ sind *flüssig* und im luftverdünnten Raum unzersetzt flüchtig. Die Oxysäure addirt nicht Brom; jedoch wird sie durch Brom substituirt und liefert flüssige Bromirungsproducte nicht einheitlicher Natur. Durch Reduction mit Jodwasserstoff wird die Oxysäure in eine *Hexadecylsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, Schmelzp. 65 bis 66°, übergeführt, die mit keiner der bekannten Säuren derselben Zusammensetzung identisch ist. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Jalapinolsäure in *Methyläthylessigsäure*, *Sebacinsäure* und in eine der Sebacinsäure vielleicht isomere Säure vom Schmelzp. 89 bis 91° zerlegt. Verfasser schreibt auf Grund seiner Untersuchungen der Jalapinolsäure folgende Constitutionsformel zu:



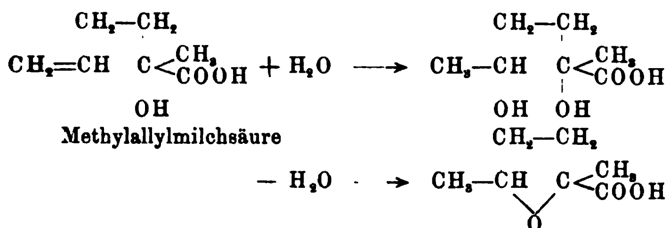
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}>CH.CH(OH).C_{10}H_{20}.COOH.$$

Aufser den bereits genannten wurden durch die Arbeit noch folgende neuen Verbindungen dargestellt: *Silbersalz*, $C_{16}H_{31}O_3Ag$, aus der durch NH_3 neutralisirten Säure durch Fällung mit $AgNO_3$; *Jalapinolsäuremethylester*, $C_{15}H_{30}.OH.COOCH_3$, glänzende, farblose Blättchen, Schmelzp. 50 bis 51; *Aethylester*, derbe, nadelförmige, centimeterlange Gebilde, Schmelzp. 47 bis 48°. *Kn.*

Rudolph Fittig. Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Dritte Abhandlung. Umlagerung ungesättigter α-Oxysäuren zu Hydrofurancarbonsäuren [1]. — In der zweiten Abhandlung [2] ist gezeigt, dafs ungesättigte α-Oxysäuren mit β,γ-Doppelbindung, $R-CH=CH-CH(OH)COOH$, durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien glatt in die isomeren γ- resp. α-Ketonsäuren übergehen. Es fragte sich, wie sich ungesättigte α-Oxysäuren verhalten würde, in denen die Doppelbindung weiter vom Carboxyl entfernt ist. Dies wurde an einer *α-Oxyheptensäure*, der *Methylallylmilchsäure*, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)OH-COOH$, untersucht. Diese wird von Alkalien nicht angegriffen, aber beim Kochen mit Salzsäure quantitativ in eine isomere, sehr flüchtige Säure verwandelt, die weder Brom addirt, noch mit Phenylhydrazin oder nascirendem Wasserstoff reagirt, folglich weder eine ungesättigte noch eine Ketonsäure, sondern nur *Dimethylhydrofurancarbonsäure* sein kann. Man kann annehmen, dafs in der Methylallylmilchsäure zunächst durch Aufnahme von Wasser (H + OH) die Doppelbindung gelöst und aus der so entstehenden α-δ-Dioxysäure durch Wasseraustritt Ringbildung stattfindet:

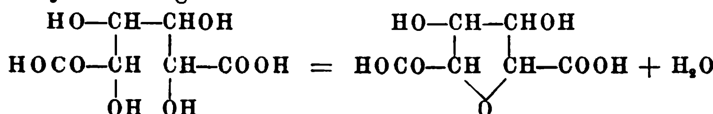
---

[1]) Ann. Chem. 303, 165—183. — [2]) JB. f. 1897, S. 2037.



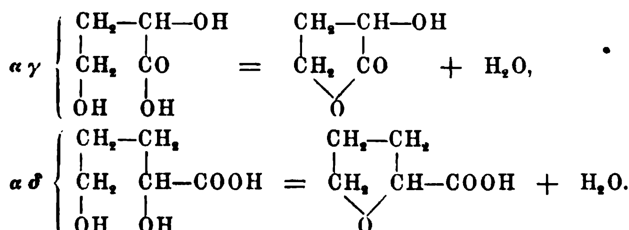
Dimethylhydrofurancarbonsäure.

Eine ganz analoge Reaction ist die von Jekyll[1]) und Béhal[2]) aufgefundene Bildung von Dimethylhydrofuran aus Diallyl. Es ist danach wahrscheinlich, dafs auch die Bildung der Dehydroschleimsäure und der Brenzschleimsäure aus Schleimsäure oder Zuckersäure und die Entstehung von Furfurol aus den Pentaglycosen durch Ringbildung aus den in $\alpha\delta$-Stellung befindlichen Hydroxylen bedingt ist. Die erste Phase der Reaction könnte sein:



Zuckersäure, Schleimsäure Dioxyhydrofurandicarbonsäuren.

Aus der α-δ-Oxysäure aus Methylallylmilchsäure (s. oben) könnte auch ein δ-Lacton entstehen. Lactone wurden jedoch nicht beobachtet. Man darf jetzt schliefsen, dafs auch bei den früher untersuchten ungesättigten Oxysäuren die Doppelbindung durch Anlagerung von Wasser aufgehoben wird, und dafs aus den so entstehenden $\alpha\gamma$- oder $\alpha\delta$-Dioxysäuren Oxylactone (die dann weiter in Ketonsäuren verwandelt werden) oder Hydrofurancarbonsäuren entstehen:



S.

Harold de Haven-Boyd. Methylallylmilchsäure und Dimethylhydrofurancarbonsäure[3]). — Zur Gewinnung der *Methylallylmilchsäure* diente das *Allylaceton* von Zeidler[4]) und Wolff[5]).

[1]) Ber. 22, Ref. 564. — [2]) Daselbst. — [3]) Ann. Chem. 303, 171—183. — [4]) JB. f. 1877, S. 689. — [5]) JB. f. 1880, S. 822.

Zur Vermeidung von Verlusten wurde das Product der Einwirkung von Bromallyl auf Acetessigester und Natriumäthylat nach Abfiltriren vom Bromnatrium und Abdestilliren des Alkohols direct mit überschüssiger verdünnter Kalilauge gekocht und das Allylaceton mit Wasserdampf abdestillirt. Siedep. 128 bis 130°. Die Ueberführung des Ketons in Oxynitril durch Cyankalium und Salzsäure bei — 5° gelingt nur partiell, und das unveränderte Keton läfst sich nicht von dem Nitril trennen. Daher wurde das *Gemenge* in der Kälte mit ätherischer Salzsäure behandelt. Auch diese Reaction verläuft sehr langsam. Die Salmiakausscheidung beginnt erst am dritten bis vierten Tage und ist erst nach 14 Tagen vollendet. Die wässerige Lösung wurde noch oft mit Aether geschüttelt. Die späteren Auszüge hinterliefsen beim Verdunsten *Methylallylmilchsäureamid*, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(OH)(CH_3)CONH_2$, als dicke, neutrale Flüssigkeit, die im Exsiccator krystallisirte. Aus Aether-Ligroin krystallisirt es in grofsen, monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 71°. Es ist in Wasser, Chloroform und Benzol leicht, in Aether schwer, in Ligroin nicht löslich. Die vermittelst ihres Calciumsalzes gereinigte *Methylallylmilchsäure*, $C_7H_{12}O_3$, ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, die auch bei — 16° flüssig bleibt. Sie nimmt im Vacuum sehr langsam an Gewicht ab in Folge von Anhydridbildung (da sie sich alsdann in Wasser nicht mehr klar löst). Mit Wasserdampf ist sie etwas flüchtig. Das charakteristische *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbad in blätterigen Krystallen ab. Die bei 20° gesättigte wässerige Lösung enthält 4,94 Proc. wasserfreies Salz; in der Hitze ist es schwerer löslich, sehr wenig in 95 proc. Alkohol. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba$, ist sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus der syrupdicken Lösung in Nadeln. Besser krystallisirt man es aus heifsem, verdünntem Alkohol. Das *Silbersalz* ist in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht löslich. Die Säure verbindet sich in Chloroformlösung leicht mit Brom zu *Methyldibrompropylmilchsäure*, $CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_2{-}C(OH)(CH_3)COOH$, die aus Aether oder Chloroform und Ligroin in Aggregaten farbloser Prismen vom Schmelzp. 107° krystallisirt. Sie ist in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Ligroin und Benzol wenig löslich. Natriumamalgam wirkt auf Methylallylmilchsäure nicht ein. Kochende, selbst 30 proc. Natronlauge verändert sie selbst nach 30 Stunden nicht. Dagegen wird sie durch vierstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure (1 conc. : 2 Wasser) glatt in die isomere *Dimethylhydrofurancarbonsäure* (s. oben) verwandelt.

Andere Substanzen, speciell Lactone, entstehen hierbei nicht. Die neue Säure ist flüssig (auch bei — 16°), siedet constant bei 228° und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig, sehr leicht mit Wasserdampf. In Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Das sehr charakteristische *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, wird, da es in heifsem und kaltem Wasser ziemlich gleich löslich ist, am besten krystallisirt erhalten, indem man die heifs gesättigte Lösung mit dem gleichen Volumen 95 proc. Alkohol versetzt. Schöne weifse Nadeln. Die bei 20° gesättigte wässerige Lösung enthält 15,48 Proc. wasserfreies Salz (also fast viermal so viel als vom methylallylmilchsauren Salz). Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$?, ist so löslich, dafs es sich erst aus der syrupdicken Lösung im Vacuum in kleinen Körnchen abscheidet. Zusatz von Alkohol befördert die Abscheidung nicht. Das *Silbersalz*, $C_7H_{11}O_3Ag$, fällt aus der Lösung des Calciumsalzes durch Silbernitrat als flockiger Niederschlag und ist selbst in siedendem Wasser sehr viel schwerer löslich als das der isomeren Säure. Wie schon oben erwähnt wurde, reagirt die Säure weder mit Brom noch mit Natriumamalgam oder Phenylhydrazin. Beim Destilliren ihres Calciumsalzes mit Kalk scheinen Dimethylhydrofuran (Siedep. 93°) und Methylbutylketon (Siedep. 127°) zu entstehen, doch bedarf dies noch der Bestätigung. *S.*

Ketonsäuren.

L. Claisen. Ueber die Einwirkung von Alkohol entziehenden Mitteln auf einige Acetale [1]). — Das Acetal des Acetessigesters, der Diäthoxybuttersäureester, wird nach einer früheren Mittheilung [2]) beim Destilliren unter gewöhnliohem Druck fast vollständig in Alkohol und Aethoxycrotonsäureester zerlegt: $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5 = CH_3 . CH(OC_2H_5) : CH . CO_2C_2H_5 + C_2H_5OH$. Diese Alkoholabspaltung erfolgt auch bei anderen Acetalen, aber nicht so leicht wie bei den Acetalen der 1,3-Ketonsäureester, also nicht bei blofser Destillation; meist mufs mit einem alkoholentziehenden Mittel, wie Mischungen von Phosphorsäureanhydrid oder organischen Säurechloriden mit tertiären Aminen (Pyridin oder Chinolin) erwärmt werden. — Das *Acetal des Brenztraubensäureesters*, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CO_2C_2H_5$, siedet

---

[1]) Ber. 31, 1019—1021. — [2]) Ber. 29, 1006; JB. f. 1896, S. 849.

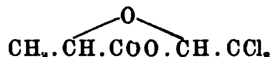
ziemlich unzersetzt bei 190 bis 191°. Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid führt es mit einer Ausbeute von etwa 80 Proc. der Theorie in den *α-Aethoxyacrylsäureester*, $CH_2:C(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, über, ein farbloses Liquidum vom Siedep. 180°, welches bei der Verseifung die schön krystallisirende *α-Aethoxyacrylsäure*, $CH_2:C(OC_2H_5).CO_2H$ (Schmelzp. 62°), giebt. Die von Otto und von Merz beschriebene Aethoxyacrylsäure ist wahrscheinlich die β-Aethoxyacrylsäure. — Das *Acetal des Acetophenons*, $C_6H_5.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, vom Siedep. 212 bis 216°, zerfällt bei der Destillation zu einem gewissen Betrage in Alkohol und den *Monoäthyläther*, $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH_2$, welcher ein farbloses Oel vom Siedep. 209 bis 211° bildet; es kann glatt aus dem Keton durch Behandlung mit Pyridin und Acetylchlorid erhalten werden. Durch Acetylchlorid allein wird das Acetal unter stürmischem Aufkochen zu Triphenylbenzol condensirt. — Das *Acetal des Acetons*, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, vom Siedep. 114°, liefert beim Kochen mit Phosphorsäureanhydrid und Chinolin fast die berechnete Menge von dem *Monoäthyläther*, $CH_3.C(OC_2H_5):CH_2$ (Siedep. 59 bis 62°). Der aus dem Dimethylacetal auf dieselbe Weise darstellbare *Monomethyläther*, $CH_3.C(OCH_3):CH_2$, siedet bei 38°. — *Vinyläthyläther*, $CH_2:CH(OC_2H_5)$, entsteht aus dem gewöhnlichen Acetal und siedet bei 35 bis 36°. Die Alkoholabspaltung findet hier weniger leicht statt als in den vorbeschriebenen Fällen; auch in dieser Hinsicht scheinen also die Aldehydacetale erheblich beständiger als die Ketonacetale zu sein. *Min.*

Robert Schiff. Ueber die tautomeren Formen der α-Ketonsäureester[1]. — Wie Verfasser gezeigt hat, werden die Ketoformen der Benzalanilin-β-ketonsäureester und ähnlicher Verbindungen unter dem Einflusse minimaler Mengen trockenen Natriumäthylates in die entsprechenden Enolformen umgewandelt. Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dafs die synthetisch mittelst Natriumäthylat darstellbaren sogenannten α-Ketonester, wie Oxalessigester, Acetylbrenztraubensäureester, Benzoylbrenztraubensäureester und ähnliche Enolformen darstellen, welche bisher meist nur für die Natriumverbindungen dieser Ester angenommen worden sind. Dafs die freien, mittelst Natriumäthylat synthetisirten Ester jedoch thatsächlich die Enolformen darstellen, d. h. ungesättigte α-Oxysäureester sind, folgt aus den Resultaten der spectrometrischen Untersuchungen von Brühl, aus der Eigenschaft der Ester, sogar in Benzollösung mit ätherischem Eisen-

---

[1]) Ber. 31, 1304—1306.

chlorid sofort kräftige Färbungen zu geben, und aus der vom Verfasser beobachteten Fähigkeit der Ester, sich mit Chloral zu Chloraliden zu verbinden, ähnlich wie Aethylidenmilchsäureester, $CH_3.CH(OH).CO_2C_2H_5$, mit Chloral das Chloralid



liefert [1]). — *Acetylbrenztraubensäurechloralid* (Chloralid der Acetonoxalsäure),



entsteht durch Erhitzen von Acetylbrenztraubensäureester mit überschüssigem Chloral im Rohr auf 100°, scheidet sich aus Benzol in kleinen, harten, glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 137 bis 138° aus und ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich löslich. — *Benzoylbrenztraubensäurechloralid* (Chloralid der Acetophenonoxalsäure),



aus Benzoylbrenztraubensäure und Chloral bei 150°, scheidet sich aus Benzol auf Ligroinzusatz in derben, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 197 bis 198° aus. — Oxalessigester giebt ein öliges Chloralid. — Die ohne Natriumäthylat entstehende Brenztraubensäure giebt keine Färbung mit Eisenchlorid und ist, wie es scheint, eine wahre Ketoverbindung. *Min.*

S. Ruhemann u. K. C. Browning. Bildung von β-Ketonsäureestern [2]). — Unter Anwendung der Michael'schen Methode der Darstellung von β-Ketonsäureestern durch Combination von *Natriumacetessigester* mit Estern ungesättigter Säuren wurden folgende Verbindungen dargestellt: *α-Acetotricarballylsäureäthylester*, $CH_3.CO.CH(COOC_2H_5).CH.(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus *Natriumacetessigester* und *Aethylfumarat*, Siedep.$_{11}$ 187 bis 188°. Bildet durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak ein *Triamid*, $CH_3.CO.CH.(CONH_2).CH(CONH_2).CH_2(CONH_2)$, farblose, sich bald schwärzende Prismen, Schmelzp. 248°. — *Acetäthyltricarballylsäureäthylester*, $CH_3.CO.C(C_2H_5)(COOC_2H_5).CH(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus *Natriumäthylacetessigester* und *Aethylfumarat*, farbloses Oel, Siedep.$_9$ 194 bis 196°. — *α-Benzoyltricarballylsäureäthylester*, $C_6H_5.CO.CH(COOC_2H_5).CH(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus *Natriumbenzoyl-*

[1]) Vgl. Wallach, Ann. Chem. 193, 1; JB. f. 1878, S. 688 f. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 727—731; Chem. News 78, 250.

essigester und *Aethylfumarat*, grün fluorescirendes Oel, Siedep.$_{10}$ 244 bis 245°. — *α-Acetobutantetracarbonsäureäthylester*, $CH_3.CO.CH(COOC_2H_5).CH(COOC_2H_5).CH(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus *Natriumacetessigester* und *Aconitsäureäthylester*, hellgelbes, grün fluorescirendes Oel, Siedep.$_{10}$ 222 bis 223°. — *Acetonyltricarballylsäure*, $CH_3.CO.CH_2.CH(COOH).CH(COOH).CH_2.COOH$, aus der vorangehenden Verbindung durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Langsam erstarrendes Oel. — *Acetobenzoylmesaconsäureäthylester*, $C_6H_5.CO.CH.(COCH_3).C(COOC_2H_5)=CH(COOC_2H_5)$, aus *Natriumbenzoylaceton* und *Chlorfumarsäureester*, zähes, gelbes Oel, Siedep.$_{10}$ 233 bis 235°. — Benzoylaceton und Aethylfumarat bei Gegenwart von Natriumäthylat konnten nicht zu entsprechender Reaction gebracht werden. *Kn.*

Robert Selby Morrell und James Murray Crofts. Einwirkung von Eisenchlorid auf Ketonsäureester[1]). — Beim Zusatz einer absolut ätherischen Lösung von *Ferrichlorid* zu einer ätherischen Lösung von *Ketophenylparaconsäureäthylester* scheidet sich ein rothes, leicht erstarrendes Oel von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $FeCl_2(C_{13}H_{11}O_5)$ ab. Dasselbe wird durch Wasser zersetzt unter Bildung des basischen Eisensalzes des Ketophenylparaconsäureesters, $Fe(OH)(C_{13}H_{11}O_5)_2$ und $FeCl_3$. — Der Aethylester des Lactons der *Oxalcitronensäure* giebt mit $FeCl_3$ in absolutem Aether ein rothes, nicht erstarrendes Oel von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $FeCl_3.C_{14}H_{18}O_9$. Verliert im Vacuum langsam HCl und giebt bei Behandlung mit Wasser das Ferrisalz des Lactons des Oxalcitronensäureesters $Fe(C_{14}H_{17}O_9)_3$ neben $FeCl_3$. Aus *Acetessigester* und *Benzaldiacetessigester* werden durch wasserfreies $FeCl_3$ purpurfarbene Oele erhalten. *Kn.*

Louis Simon. Ueber zwei Farbreactionen der Pyrotraubensäure[2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[3]). *S.*

R. S. Morell und J. M. Crofts. Notiz über die Enol- und Ketonform des Acetessigesters[4]). — Das bei der Einwirkung wasserfreien Ferrichlorids auf Acetessigester sich bildende purpurrothe Oel wird durch Wasser bei Gegenwart von Aether in Ferrichlorid und die Ketonform des Esters zerlegt. Der Ester liegt hier in der Ketonform vor, wie die Prüfung nach Schiff und und Bertini[5]) ergab. Der *Benzalanilinacetessigester* (Schmelzp.

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 345—350; Chem. News 77, 149. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 294—297. — [3]) JB. f. 1897, S. 1231; vgl. auch Béla v. Bittó, JB. f. 1892, S. 2573. — [4]) Chem. News 77, 235. — [5]) Ber. 31, 207; vgl. das folgende Referat.

78°) besitzt Zusammensetzung und Eigenschaften der Ketonform. Die tautomere Umlagerung wird wahrscheinlich durch Salzsäure bedingt, die bei der Zersetzung der Ferrichloridverbindung durch Wasser frei wird und die Enolform in die Ketonform überführt. — Bei der Einwirkung von Ferrichlorid auf Benzaldiacetessigester entsteht nur in Benzol-, nicht aber in alkoholischer Lösung ein purpurrothes Oel, das auch in fester Form gewonnen wurde und näher untersucht werden soll. *Gthr.*

Robert Schiff. Scheidung der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters [1]). — Nach der Ansicht von Knorr [2]) ist der Acetessigester bei mittlerer Temperatur ein im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch von Keto- und Enolformen. Bringt man zu dem Ester kleine Mengen einer Substanz, welche nur auf die eine der desmotropen Formen, z. B. die Ketoform, einwirkt (Phenylhydrazin, Hydroxylamin), so wird diese Form durch Umsetzung theilweise dem Gemische entzogen, und der Gleichgewichtszustand gestört; zur Wiederherstellung desselben wird ein Theil der Enolform sich ketisiren. Neue Mengen der reagirenden Substanz werden neue Störungen des Gleichgewichts zur Folge haben, welches letztere durch weitere Ketisirung der Enolform wiederhergestellt werden wird, und so mufs das Spiel fortgehen, bis (bei Gegenwart genügender Substanz) die ganze Menge des Esters sich in die Ketoform verwandelt und als solche reagirt haben wird. Eine Scheidung der beiden Formen wird nur mittelst solcher Reactionen möglich sein, welche sich in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit mit beiden desmotropen Formen abspielen können. Hierzu schienen zwei Wege geeignet: die Anlagerung von Benzalanilin und ähnlichen Basen auf Acetessigester und die von Hantzsch und Knoevenagel untersuchte Verkettung zweier Moleküle Acetessigester durch ein Molekül eines Aldehydes bei Gegenwart kleiner Mengen, besonders secundärer Aminbasen. Die erstere Reaction führte in der That zur Isolirung des Anlagerungsproductes von Benzalanilin und Acetessigester in drei isomeren Formen. *Erstes Isomere*, $C_{19}H_{21}O_3N$, bildet sich beim Zusammenreiben von molekularen Mengen Acetessigester und Benzalanilin in einer mit Wasser gekühlten Schale und scheidet sich aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in kugeligen, weifsen Krystallaggregaten ab; Schmelzp. 93 bis 95°. *Zweites Isomere*, $C_{19}H_{21}O_3N$, entsteht durch Vermischen von einem Molekulargewicht Benzalanilin mit zwei Molekulargewichten Acetessigester

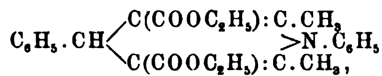
[1]) Ber. 31, 205—209. — [2]) Ber. 30, 2389; JB. f. 1897, S. 1312.

und wird aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in schneeweifsen, voluminösen Krystallmassen gefällt; Schmelzp. 103°. *Drittes Isomere*, $C_{19}H_{21}O_3N$, bildet sich durch Einwirkung von Benzylidenanilin (1 Mol.) auf Acetessigester (2 Mol.) bei Gegenwart von Piperidin (etwa 0,2 g), scheidet sich aus Benzol auf Zusatz von Ligroin als weifses, ziemlich compactes Krystallmehl aus; Schmelzp. 78°. Die drei Isomeren sind bimolekular und optisch inactiv. Von den drei Isomeren ist nach Verfasser das bei 78° schmelzende die Ketoform, das bei 103° schmelzende die Enolform und das bei 95° schmelzende die Keto-Enol-Mischform. Letztere läfst sich leicht synthetisch erhalten durch Umkrystallisiren eines Gemenges der bei 78° und 103° schmelzenden Isomeren. Die Mischform 95° stellt einen Gleichgewichtszustand dar, welcher sowohl durch theilweise Enolisirung der bei 78° schmelzenden Ketoform, als auch durch theilweise Ketisirung der bei 103° schmelzenden Enolform leicht zu erreichen ist. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünntem, etwa 30 proc. Weingeist oder mit verdünntem Methylalkohol oder durch häufiges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Weingeist oder durch längeres Erwärmen über den Schmelzpunkt wird sowohl das bei 78°, als auch das bei 103° schmelzende Isomere in das bei 93 bis 95° schmelzende Isomere umgewandelt, während eine umgekehrte Verwandlung unter keinen Umständen möglich gewesen ist. Mit etwa 35- bis 40 proc. Alkohol und etwas Eisenchlorid geschüttelt, giebt die Mischform 95° sowohl, als auch die Enolform 103° rasch tief kirschrothe Färbung, während unter denselben Bedingungen die Ketoform 78° oft stundenlang gelb oder orange bleibt und sich nur langsam, wohl durch Enolisation, röthet. Concentrirter Alkohol scheint die Enolisation zu begünstigen und giebt ziemlich rasch die rothe Färbung. Kaustische und kohlensaure Alkalilösungen benetzen die Ketoform 78° nicht, wohl aber die Enolform 103°, welche aufgeschwämmt und zum Theil auch gelöst wird. Die drei reinen Verbindungen sind übrigens im festen Zustande, besonders bei Ausschlufs directen Sonnenlichtes, sehr beständig und können beliebig lange aufbewahrt werden. *Min.*

Robert Schiff. Ueber die tautomeren Formen des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen [1]). — In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die tautomeren Formen des Acetessigesters [2]) hat Verfasser gefunden, dafs anscheinend ganz allgemein Spuren von Piperidin die Enolformen ketisiren und

[1]) Ber. 31, 601—609. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

Spuren von Natriumäthylat die Ketoformen enolisiren. Setzt man z. B. zu einer kalten Benzollösung der bei 103° schmelzenden Enolform des *Benzalanilinacetessigesters* oder auch der bei 95° schmelzenden Mischform ein paar Tropfen Piperidin und fällt nach 24 Stunden mit Ligroin, so erhält man reine Ketoform vom Schmelzp. 78 bis 79°; oder setzt man einem äquimolekularen Gemische von Keto-Enol-Acetessigester, welches sich zu der Mischform vereinigen würde, eine Spur gepulverten, alkoholfreien Natriumäthylats hinzu, so erhält man die Enolform vom Schmelzp. 103°. Zur Darstellung der Ketoform vom Schmelzp. 78° ist es unnöthig, 2 Mol. Acetessigester anzuwenden. Man erhält dieselbe einfacher durch Zusatz von Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch der Ingredientien. In Folge der enolisirenden Wirkung des Natriumäthylats, welches sich bei der Darstellung des Acetessigesters durch Einwirkung von Natrium auf Essigester bildet, besteht frisch bereiteter Acetessigester aus reiner Enolform und stellt deshalb den Oxycrotonsäureester dar. Der Enolacetessigester ist sehr beständig, bleibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unverändert und giebt das Benzalanilinadditionsproduct vom Schmelzp. 103 bis 104°. Hingegen scheint die Ketoform des freien Acetessigesters weniger beständig zu sein und geht bei der Destillation in ein Gemisch von Keto- und Enolformen über. Ueberläfst man nämlich reinen Enolester unter Zusatz von etwas Piperidin einige Zeit sich selbst und destillirt dann den Ester ab, so erhält man ein Product, welches mit Benzalanilin die bei 95 bis 96° schmelzende Mischform liefert, also ein Keto-Enolgemisch ist. — Die Acetessigesterpiperidinsynthesen nach Hantzsch gehen, wie es scheint, nur mit der Enolform vor sich. Roher *Enol-Benzalanilinacetessigester* vom Schmelzp. 103° ging bei fünf- bis sechsmonatlichem Aufbewahren von selbst vollständig in den von Lachowicz [1]) beschriebenen *Biphenylbihydrobicarbolutidinsäureester* vom Schmelzp. 156 bis 157°,



$$C_6H_5.CH\begin{cases}C(COOC_2H_5):C.CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad >N.C_6H_5\\ C(COOC_2H_5):C.CH_3,\end{cases}$$

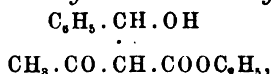
über, während dieser Vorgang weder an der Keto- noch an der Mischform beobachtet werden konnte. — Bezüglich der Eisenchloridreaction bemerkt Verfasser, dafs die Färbungen mit Eisenchlorid zwar durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Verkettung — C(OH):C — bedingt sind, dafs aber die rela-

[1]) Monatsh. Chem. 17, 350; JB. f. 1896, S. 1381 f.

tiven Intensitäten der Färbungen kein Mafs für die Concentration dieser Gruppen abgeben, weil hier die durch die Lösungsmittel und besonders durch die Feuchtigkeit bedingte Dissociation eine wichtige Rolle spielt. So gab z. B. 48 Stunden über Chlorcalcium getrockneter *Keto-Enol-Acetessigester* (de Haën) in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid nur eine helle gelbrothe Färbung, während dasselbe, aber nicht getrocknete Handelsproduct unter gleichen Bedingungen eine tief dunkle rothviolette Färbung zeigte. — Die drei isomeren Benzalanilinacetessigester sind gegen chemische Eingriffe, besonders gegen Basen und Säuren, sehr unbeständige Körper; doch gelang es, mit denselben chemische Umsetzungen unter Beibehaltung ihrer speciellen Form auszuführen. — *Spaltung der tautomeren Additionsproducte. Enolform.* Wird Enol-Benzalanilinacetessigester vom Schmelzp. 103 bis 104° mit Alkohol überdeckt und eine Spur gepulverten Natriummethylats zugefügt, so tritt langsam durch eine fermentartige Wirkung des Aethylats Lösung ein. Nach 24 stündigem Stehen in der Kälte fällt man mit Eisstückchen und etwa 3 Vol. Wasser. Es scheidet sich ein bald erstarrendes Oel aus, während die Flüssigkeit freies Anilin enthält. Das Reactionsproduct ist als ein *Enol-Phenylcarbinolacetessigester*, $C_{13}H_{16}O_4$, aufzufassen, welcher nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 \\ \cdot \\ CH_3.C(OH):C.COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = C_6H_5.NH_2 + \begin{array}{c} C_6H_5.CH.OH \\ \cdot \\ CH_3.C(OH):C.COOC_2H_5 \end{array}$$

entsteht, aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in weifsen, seideglänzenden, langen Krystallfäden vom Schmelzp. 149,5 bis 150° erhalten wird und mit Eisenchlorid langsam eine rothviolette Färbung giebt. *Ketoform.* Die nach den gleichen Verfahren erhaltene *Ketoform des Phenylcarbinolacetessigesters*,



$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.OH \\ \cdot \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5, \end{array}$$

schmilzt bei 133 bis 134°. *Mischform.* Das auf gleiche Weise entstehende Product, $C_{13}H_{16}O_4$, schmilzt bei 120° und ist in allem den beiden anderen Isomeren analog. Läfst man die Körper $C_{13}H_{16}O_4$ bei ihrer Darstellung zu lange (zwei bis drei Tage) in Berührung mit dem natriumäthylathaltigen Alkohol, oder fügt man ohne vorherigen Eiszusatz das Wasser hinzu, so erhält man stets dasselbe reine Enolderivat vom Schmelzp. 149,5 bis 150°. Ebenso entsteht beim Erwärmen aller drei Formen des Phenylcarbinolacetessigesters mit Essigsäureanhydrid stets dieselbe *Acetylverbindung*, $C_{15}H_{18}O_5$, vom Schmelzp. 150 bis 151°, die wahr-

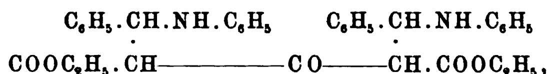
scheinlich das Derivat der Enolform ist. Dafs die beobachteten Isomerien der drei Benzalanilinacetessigester wirklich der Ketongruppe und nicht etwa der asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Benzylanilingruppe $C_6H_5.\dot{C}H.NH.C_6H_5$ zuzuschreiben sind, beweist die Thatsache, dafs der letztere Gruppe enthaltende, aber nicht ketonartige *Anilin-Benzalmalonsäureester*, $C_6H_5.NH.CH(C_6H_5).CH(COOC_2H_5)_2$, keiner Isomerisation fähig ist. — Auch der *Benzoylessigester* verbindet sich spontan mit Benzalanilin, und es gelingt leicht, die beiden tautomeren Formen des Additionsproductes zu isoliren. Die *Ketoform*, $C_6H_5.NH.CH(C_6H_5).CH(CO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$, wird direct aus dem äquimolekularen Gemisch der Componenten erhalten und scheidet sich aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in gelblich weifsen Krystallen vom Schmelzp. 101° aus; wird in Benzollösung vom ätherischen Eisenchlorid nicht gefärbt; die alkoholische Lösung röthet sich dagegen nach Zusatz von Eisenchlorid langsam und schwach, beim Erwärmen rasch und intensiv, in Folge theilweiser Umlagerung der Keto- in die *Enolform*, $C_6H_5.NH.CH(C_6H_5).C(CO_2C_2H_5):C(OH).C_6H_5$. Letztere bildet sich aus Benzoylessigester und Benzalanilin bei Gegenwart einer Spur gepulverten Natriumäthylates, bildet Krystalle vom Schmelzp. 122°, wird beim Zerdrücken stark elektrisch und färbt sich in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid sofort tiefroth. — Der aus Benzaldehyd und Acetessigester bei Gegenwart von Piperidin erhaltene *Benzaldiacetessigester*, $C_{19}H_{24}O_6$, stellt die Ketoform dar und giebt selbst in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Die aus der Ketoform durch Behandeln mit Natriumäthylat gewonnene *Enolform* bildet eine schneeweifse, voluminöse Krystallmasse, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid sofort eine grünlich violette Färbung und geht beim Trocknen an der Luft wieder in den gewöhnlichen, bei 150° schmelzenden Ketoester über. *Min.*

Robert Schiff. Ueber einige tautomere Formenpaare[1]). — Wie Verfasser gezeigt hat[2]), wird der Benzaldiacetessigester durch Natriumäthylat in den entsprechenden Enolester umgewandelt. Ganz ähnlich verhält sich der *Aethylidendiacetessigester*, welcher sich bequem erhalten läfst, wenn man unter Wasserkühlung 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Acetaldehyd mit etwa 2 Vol. Alkohol mischt, etwas Piperidin hinzufügt und nach 24 Stunden Eisstücke und Wasser zusetzt; alsbald gesteht die Flüssigkeit zu einem

---

[1]) Ber. 31, 1388—1395. — [2]) Vgl. vorstehende Referate.

Krystallbrei von fast reinem Ester. Die Verbindung ist eine Ketoform, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und schmilzt bei 78 bis 79°. Durch Kochen mit Alkohol oder durch Einwirkung von Natriumäthylat entsteht die Enolform, welche lange, glänzende Nadeln bildet, mit kaltem Alkohol und Eisenchlorid sogleich eine tief violette Färbung giebt, sich aber beim Trocknen wieder ketisirt. Die Condensationsproducte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen verbinden sich alle, mit Ausnahme der vom Salicylaldehyd sich ableitenden Basen, mit den β-Ketonsäureestern und können daher, wie das Benzalanilin, zur Fixirung der tautomeren Formen dieser Ester benutzt werden. *Acetessigester* und *Benzal-β-Naphtylamin.* Die Enolform giebt ein *Additionsproduct*, $C_{23}H_{23}O_3N$, vom Schmelzp. 100 bis 101°, welches sich aus Benzol auf Zusatz von Ligroin als weifser, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Die Ketoform des Additionsproductes, $C_{23}H_{23}O_3N$, entsteht bei Gegenwart von Piperidin und schmilzt bei 74 bis 75°. Aus diesem Körper spalten Spuren von Natriumäthylat β-Naphtylamin ab unter Bildung des Phenylcarbinolacetessigesters. — Der *Acetondicarbonsäureester* ist ein Gemisch von Keto- und Enolformen und verbindet sich mit 2 Mol. Benzalanilin. Der *Ketodibenzalanilindicarbonsäureester*,



$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 & C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 \\ COOC_2H_5.CH & \text{———————}\;CO\;\text{————} & CH.COOC_2H_5, \end{array}$$

bildet sich bei Gegenwart von Piperidin und stellt einen weifsen, mikrokrystallinischen Körper vom Schmelzp. 117 bis 118° dar. Die *Keto-Enol-Mischform des Additionsproductes*, $C_{35}H_{36}O_5N_2$, scheidet sich aus den vermischten Benzollösungen des Esters und des Benzalanilins aus und schmilzt bei 134°. Die *Enolform des Additionsproductes*, $C_{35}H_{36}O_5N_2$, scheidet sich als weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag vom Schmelzp. 139° ab, wenn Acetondicarbonsäureester (2 Mol.) und Benzalanilin (2 Mol.) in Benzollösungen gemischt werden. — *Benzaldiacetondicarbonsäureester*, $C_6H_5 . CH[CH(CO_2C_2H_5)(CO.CH_2.CO_2C_2H_5)]_2$, entsteht durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin, bildet Krystalle vom Schmelzp. 130° und spaltet sich schon beim Umlösen aus siedendem Alkohol in die Componenten. — *Ketobenzalanilinacetylaceton*, $C_{18}H_{19}O_2N$, bildet sich, wenn dem äquimolekularen Gemisch von Acetylaceton und Benzalanilin etwas Piperidin zugesetzt wird; es schmilzt, aus Benzol mittelst Ligroin gefällt, bei 83 bis 84°. Die *Keto-Enol-Mischform* des Anlagerungsproductes,

$C_{13}H_{19}O_2N$, entsteht bei der obigen Reaction ohne Zusatz von Piperidin, schmilzt bei 103° und giebt in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. Wird dieselbe Reaction in Gegenwart von einer Spur trockenen Natriumäthylats vorgenommen, so bildet sich ein aus Benzol mit Ligroin in glänzenden, weifsen Nadeln ausfallender *Körper*, $C_{13}H_{19}O_2N$, welcher bei 109° schmilzt, mit Eisenchlorid tief dunkelrothe Färbung zeigt und die Enolform der drei Isomeren darstellt. — Das bei Gegenwart von Piperidin dargestellte *Benzaldiacetylaceton* vom Schmelzp. 167 bis 168° stellt die reine Ketoverbindung dar und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch kurzes Erwärmen und Abkühlen werden die alkoholischen Lösungen enolisirt und geben alsdann mit Eisenchlorid intensive, rothviolette Färbung. Der aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung durch Säuren abgeschiedene Körper giebt in feuchtem Zustande starke Eisenchloridreaction, die sich beim Trocknen ganz verliert. — *Benzoylaceton.* Das bei Gegenwart von Natriumäthylat dargestellte und mit Eisenchlorid intensiv sich färbende Benzoylaceton besteht hauptsächlich aus der Enolform. Bei Gegenwart von Piperidin und bei Wasserbadtemperatur entsteht nicht Benzalanilin, sondern ein Polymeres der Ketoform des Additionsproductes, $(C_{23}H_{21}O_2N)_x$, in Form eines weifsen, amorphen, in Benzol fast unlöslichen Körpers vom Schmelzp. 172 bis 173°. Die *Enolform* des Anlagerungsproductes, $C_{23}H_{21}O_2N$, entsteht, wenn dem geschmolzenen Gemisch von Benzoylaceton und Benzalanilin eine Spur trockenen Natriumäthylats zugefügt wird; sie bildet weifse, harte Krystalle (aus Ligroin) vom Schmelzp. 83 bis 84° und giebt mit ätherischem Eisenchlorid in Benzol sofort starke, dunkelrothe Färbung. Benzalaceton, Dibenzalaceton und deren Derivate werden in Benzollösung durch minimale Spuren von trockenem Natriumäthylat rasch und vollständig in hochschmelzende, polymere Verbindungen umgewandelt. *Min.*

Karl Schaum. Zur Tautomerie des Acetessigesters[1]). — Nach R. Schiff[2]) addirt sich Acetessigester bei Gegenwart einer Spur von Natriumäthylat an Benzalanilin unter Bildung einer Enolverbindung; bei Anwesenheit einer geringen Menge von Piperidin wird dagegen die entsprechende Ketoform gebildet, während beim Fehlen dieser Zusätze eine Mischform entsteht. Diese Form wird von Schiff als ein Gleichgewichtszustand aufgefafst. Nach Schiff wirken Natriumäthylat und Piperidin ferment-

[1]) Ber. 31, 1964—1967. — [2]) Vgl. vorstehende Referate.

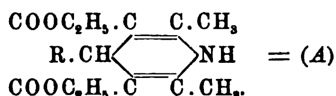
artig; Spuren von Piperidin ketisiren die Enolform, Spuren von Natriumäthylat enolisiren die Ketoform. Nach Verfasser findet eine Verschiebung des Gleichgewichts durch eine katalytische Wirkung der genannten Substanzen nicht statt; wenn diese überhaupt auf eine tautomere Form einwirken, so kann es nur in der Weise geschehen, dafs sie die Geschwindigkeit der Herstellung des Gleichgewichtes — in gleicher Weise bei beiden Formen — beeinflussen. *Min.*

Wilhelm Wislicenus. Ueber basische Kupferverbindungen des Acetessigesters und Benzoylessigesters [1]). — Wie Verfasser früher beobachtet hat, liefern Dicarboxylglutaconsäureester [2]) und Formylphenylessigester [3]) basische Kupferverbindungen. Analoge Körper können aus Acetessigester und Benzoylessigester erhalten werden, wenn man die neutralen Kupferverbindungen dieser Ketonester mit trockenem Methylalkohol kocht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $CO_2C_2H_5.CH:C(CH_3).O.Cu.O.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5 + CH_3OH = CO_2C_2H_5.CH:C(CH_3).O.Cu.O.CH_3 + CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$. Dieser Vorgang ist ein umkehrbarer und endigt in einem Gleichgewichtszustand, der von der Concentration des freien Acetessigesters im Methylalkohol abhängig ist. Während nun das basische Methylat in reinem Methylalkohol unverändert löslich ist, wird es von anderen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, wieder in die neutrale Kupferverbindung zurückverwandelt. Auch beim Erwärmen mit freiem Acetessigester geht das basische Methylat in die neutrale Kupferverbindung über. — Zur Darstellung des *Kupferacetessigesters*, $C_{12}H_{18}O_6Cu$, wird eine ätherische Acetessigesterlösung (1:2) mit der berechneten Menge einer wässerigen Kupferacetatlösung (1:15) erschöpfend durchgeschüttelt. In der Aetherschicht scheidet sich etwa die Hälfte der ganzen Ausbeute an Kupferverbindung aus. Man filtrirt diese ab und schüttelt nun das ätherische Filtrat nochmals mit der Kupferacetatlösung, indem man dieselbe gleichzeitig mit Natronlauge abstumpft, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist. So erhält man abermals eine ansehnliche Menge Kupferacetessigester, so dafs die Ausbeute im Ganzen 90 Proc. der Theorie übersteigt. Aus heifsem Benzol krystallisirt die Verbindung in grünen Nädelchen vom Schmelzp. 192 bis 193°. Das *basische Methylat des Kupferacetessigesters*, $C_7H_{12}O_4Cu$, hinterbleibt als blauer Rückstand, wenn man die grüne Verbindung mit der zehnfachen Menge absolutem

[1]) Ber. 31, 3151—3158. — [2]) Daselbst, S. 140. — [3]) Ann. Chem. 291, 212; JB. f. 1896, S. 830 u. 1282 f.

Methylalkohol kocht. Es löst sich in viel heifsem absolutem Methylalkohol unverändert mit blauer Farbe auf und krystallisirt beim Abkühlen in Form kleiner, blauer Nädelchen; es verflüssigt sich unter fortschreitender Zersetzung und Braunfärbung zwischen 156 und 175°. — Die Darstellung des *neutralen Kupferbenzoylessigesters* ergiebt nach dem obigen Verfahren 85 Proc. der theoretischen Menge. Der Ester krystallisirt aus Benzol in grünen Nädelchen vom Schmelzp. 182 bis 183°. Durch Kochen mit der 30fachen Menge absolutem Methylalkohol erhält man das *basische Methylat des Kupferbenzoylessigesters*, $C_{12}H_{14}O_4Cu$, welches aus einem Gemisch gleicher Theile von Aethyl- und Methylalkohol in mikroskopisch kleinen, blauen Nädelchen krystallisirt, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern sich beim Erhitzen ganz allmählich zersetzen. Beim Kochen mit Benzol erfolgt die Rückumwandlung des basischen Methylates in die neutrale Kupferverbindung. *Min.*

E. Knoevenagel. Ueber den Chemismus der condensirenden Wirkung des Ammoniaks und organischer Amine bei Reactionen zwischen Aldehyden und Acetessigester [1]). — Ammoniak und alkylirte Ammoniake bewirken bekanntlich Condensationen zwischen Aldehyden und Acetessigester. Bei diesen Synthesen erhält man je nach den Reactionsbedingungen bald stickstoffhaltige, bald stickstofffreie Producte. Um den Chemismus dieser Reactionen aufzuklären, hat Verfasser eine Reihe von Versuchen unternommen, welche gemeinsam mit den Beobachtungen von Hantzsch [2]) und C. Beyer [3]) folgende Reactionsgesetze erkennen lassen. I. Es entstehen stickstoffhaltige Producte (Dihydropyridinderivate) von der Formel:



1. Wenn Aldehyd, Acetessigester und freies Ammoniak auf einander einwirken:



$$2\,COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 + R.CHO + NH_3 = 3\,H_2O + (A).$$

2. Wenn Aldehydammoniak auf Acetessigester einwirkt:



$$2\,COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 + R.CH(OH).NH_2 = 3\,H_2O + (A),$$

oder wenn Hydramide (Trialkylidenbisamine) auf Acetessigester reagiren:



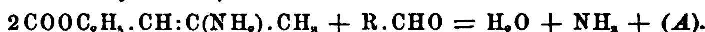
$$6\,COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 + (R.CH)_3N_2 + NH_3 = 6\,H_2O + 3(A).$$

---

[1]) Ber. 31, 738—748. — [2]) Ann. Chem. 215, 8; JB. f 1882, S. 491 ff. — [3]) Ber. 24, 1662; JB. f. 1891, S. 846 f.

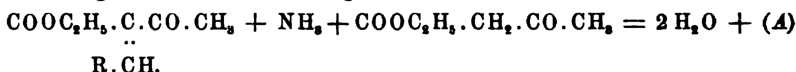
Dabei mufs naturgemäfs noch 1 Mol. Ammoniak mitwirken.

3. Aus Aldehyd und β-Amidocrotonsäureester:



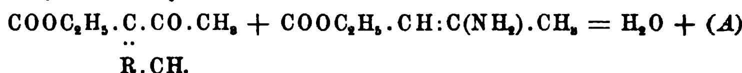
$$2\,COOC_2H_5.CH:C(NH_2).CH_3 + R.CHO = H_2O + NH_3 + (A).$$

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Gemenge von Alkylidenacetessigestern und Acetessigester:



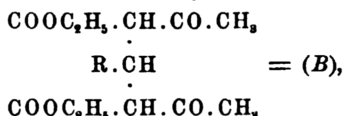
$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.\underset{\displaystyle \ddot{}\;R.CH.}{C}.CO.CH_3 + NH_3 + COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 = 2\,H_2O + (A) \end{array}$$

5. Durch Einwirkung von Alkylidenacetessigestern auf β-Amido- oder β-Monoalkylamido-Crotonsäureester:



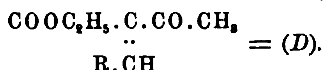
$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.\underset{\displaystyle \ddot{}\;R.CH.}{C}.CO.CH_3 + COOC_2H_5.CH:C(NH_2).CH_3 = H_2O + (A) \end{array}$$

II. Es entstehen stickstofffreie Producte, und zwar bilden sich — bei höheren Temperaturen — Alkylidenbisacetessigester.



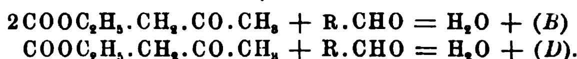
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5.CH.CO.CH_3 \\ \cdot \\ R.CH \\ \cdot \\ COOC_2H_5.CH.CO.CH_3 \end{array} = (B),$$

bei niederen Temperaturen Alkylidenacetessigester:



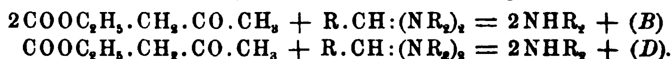
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5.C.CO.CH_3 \\ \ddot{} \\ R.CH \end{array} = (D).$$

1. Aus Gemengen von Aldehyd und Acetessigester unter der Einwirkung von Monoalkyl- oder Dialkylaminen (bei niederen Temperaturen auch von Ammoniak):



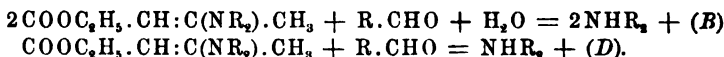
$$2\,COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 + R.CHO = H_2O + (B)$$
$$COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 + R.CHO = H_2O + (D).$$

2. Aus Alkylidenbisdialkylaminen und Acetessigester:



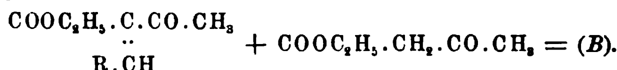
$$2\,COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 + R.CH:(NR_2)_2 = 2\,NHR_2 + (B)$$
$$COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 + R.CH:(NR_2)_2 = 2\,NHR_2 + (D).$$

3. Wenn Aldehyde und β-Dialkylamidocrotonsäureester auf einander einwirken:



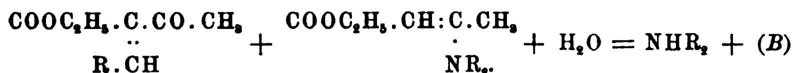
$$2\,COOC_2H_5.CH:C(NR_2).CH_3 + R.CHO + H_2O = 2\,NHR_2 + (B)$$
$$COOC_2H_5.CH:C(NR_2).CH_3 + R.CHO = NHR_2 + (D).$$

4. Aus Alkylidenacetessigestern und Acetessigester entstehen, unter dem Einflufs von Alkylaminen und Dialkylaminen, Alkylidenbisacetessigester.



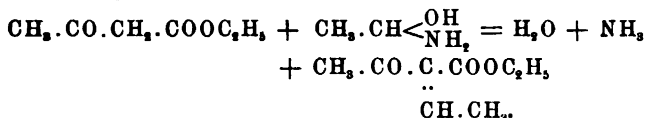
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5.C.CO.CH_3 \\ \ddot{} \\ R.CH \end{array} + COOC_2H_5.CH_2.CO.CH_3 = (B).$$

5. Beim Zusammenbringen von Alkylidenacetessigestern mit β-Dialkylamidocrotonsäureestern werden Alkylidenbisacetessigester gebildet:



$$\begin{array}{c}COOC_2H_5.C.CO.CH_3\\ \ddot{}\\ R.CH\end{array} + \begin{array}{c}COOC_2H_5.CH:C.CH_3\\ \dot{}\\ NR_2.\end{array} + H_2O = NHR_2 + (B)$$

In dem experimentellen Theile beschreibt Verfasser die Versuche, aus denen obige Sätze gefolgert wurden. *Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester* vom Schmelzp. 157° entsteht aus 1 Mol. Hydrobenzamid, 5 Mol. Acetessigester und 1 Mol. β-Amidocrotonsäureester, oder aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. β-Amidocrotonsäureester, oder aus je 1 Mol. Benzaldehyd, β-Amidocrotonsäureester und Acetessigester oder aus gleichen Molekülen Benzalacetessigester und Acetessigester mit Ammoniak oder aus Benzalacetessigester und β-Amidocrotonsäureester. Aldehydammoniak reagirt mit Acetessigester bei Temperaturen zwischen — 15 und — 8° unter Bildung von Aethylidenacetessigester nach der Gleichung:



$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + CH_3.CH{<}^{OH}_{NH_2} = H_2O + NH_3 + \begin{array}{c}CH_3.CO.C.COOC_2H_5\\ \ddot{}\\ CH.CH_3.\end{array}$$

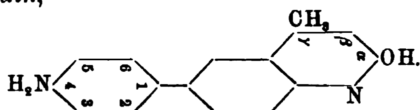
Das frei gewordene Ammoniak giebt dann mit einem zweiten Molekül Acetessigester β-Amidocrotonsäureester. Daraus folgt nach Verfasser, daß die Hantzsch'sche Pyridinsynthese auch bei Verwendung von Aldehydammoniak schliefslich zwischen Alkylidenacetessigester und β-Amidocrotonsäureester verläuft. Die Hantzschsche Synthese kann demnach nicht mehr als Stütze für die Pyridinformel von Riedel verwendet werden. — Aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Benzylidenbispiperidin oder aus 2 Mol. Acetessigester, $^{19}/_{20}$ Mol. Benzaldehyd und $^{1}/_{20}$ Mol. Benzylidenbispiperidin entsteht bei gewöhnlicher Temperatur *Benzylidenbisacetessigester* vom Schmelzp. 152°. Aus 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Benzylidenbispiperidin bei — 15 bis 0° erhält man *Benzylidenacetessigester* vom Schmelzp. 61°. Benzylidenbisacetessigester entsteht ferner bei Zimmertemperatur aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. β-Piperidocrotonsäureester oder 1 Mol. Benzaldehyd, $1^{1}/_{2}$ Mol. Acetessigester und $^{1}/_{2}$ Mol. β-Piperidoacetessigester, endlich aus 1 Mol. Benzalacetessigester und 1 Mol. β-Piperidoacetessigester. — Aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. β-Piperidoacetessigester oder aus 1 Mol. Benzaldehyd, $^{1}/_{10}$ Mol. β-Piperidocrotonsäureester und $^{9}/_{10}$ Mol. Acetessigester erhält man bei — 15 bis — 5° Benzalacetessigester. *Min.*

Karl Heidrich. Condensationsvorgänge bei der Einwirkung von Acetessigäthylester auf Benzidin [1]). — Aus Acetessigester und Benzidin bei 100° entsteht ein aus Alkohol oder Aether in gelben Plättchen vom Schmelzp. 128° krystallisirender *Körper*, $C_{30}H_{34}O_3N_4$, welcher durch Säuren wieder in Benzidin und Acetessigester gespalten wird und wahrscheinlich durch bloſse Vereinigung von 2 Mol. Benzidin und 1 Mol. Acetessigester entsteht; mit Eisenchlorid färbt sich der Körper intensiv grün. Erhitzt man Benzidin mit Acetessigester auf 110 bis 120°, so entsteht unter Alkoholabspaltung auſser Nebenproducten stets ein Gemisch von Diacetessigsäurebenzidinid und Monoacetessigsäurebenzidinid. Bezüglich der Trennung der beiden Körper vergleiche das Original. Das *Diacetessigsäurebenzidinid*, $CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4$ $NH.CO.CH_2.CO.CH_3 = C_{20}H_{20}O_4N_2$, krystallisirt aus starker Essigsäure in feinen, glänzenden Nädelchen, schmilzt unter Zersetzung bei 233 bis 235°, ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und auch in heiſsem Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid, namentlich bei Gegenwart von Alkohol, eine intensive violette Färbung, reducirt ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung beim Erhitzen und spaltet beim Kochen mit Säuren Alkohol ab. Verbindungen dieses Körpers mit Säuren sind nicht zu erhalten. Die Natriumverbindung, $C_{20}H_{18}O_4N_2Na_2$, bildet kleine Nädelchen und wird von Wasser zersetzt. Das *Dibromderivat*, $C_{20}H_{18}O_4N_2Br_2$, ist in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, bildet kleine, glänzende Nädelchen und zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Aus dem Natriumsalz und Jodäthyl bei 100° im Rohr entsteht die *Diäthylverbindung*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$ $(C_2H_5)_2$, welche aus Eisessig in fast weiſsen Nädelchen krystallisirt und über 300° unter Zersetzung schmilzt. Beim Erwärmen von Diacetessigsäurebenzidinid mit Hydroxylamin und Eisessig auf dem Wasserbade tritt Rückbildung von Benzidin ein. Erhitzt man 1 Mol. des Benzidinids mit 2 Mol. Phenylhydrazin und etwas Alkohol im Rohr auf 140 bis 150°, so wird nur ein Sauerstoffatom durch den Rest des Phenylhydrazins zersetzt unter Bildung des *Körpers* $C_{26}H_{26}O_3N_4$, welcher kleine, körnige, weiſse Krystalle bildet, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist und sich in verdünnter Lauge leicht löst. *Monoacetessigsäurebenzidinid*, $CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, stellt kleine körnige Krystalle dar, die in Alkohol, Aether, Benzol sehr schwer löslich sind; Essigsäure löst leichter. In Säuren und in

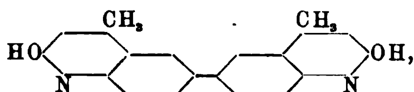
---

[1]) Monatsh. Chem. 19, 690—706.

Lauge ist die Substanz löslich, reducirt Silberlösung, zersetzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen, und giebt mit Eisenchlorid eine intensive, anfangs grünliche, dann rasch in Violett übergehende Färbung. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}O_2N_2.HCl$, bildet in Wasser schwer lösliche Nädelchen; das Sulfat, $(C_{16}H_{16}O_2N_2)_2H_2SO_4$, wird in Form von weifsen, aus Nädelchen bestehenden Flocken gefällt; das Nitrat, $C_{16}H_{16}O_2N_2.HNO_3$, bildet flache Nadeln. Wird das Monoacetessigsäurebenzidinid in vier bis fünf Theile concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Masse nach etwa 12stündigem Stehen auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht das *Amidophenylenoxylepidin*,

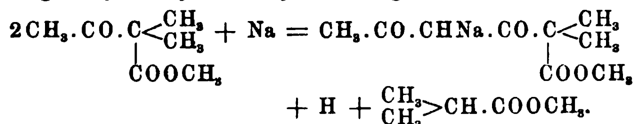


Die Base bildet weifse Körner, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer, leicht in Eisessig und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. In analoger Weise entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Diacetessigsäurebenzidinid das *Dioxylepidin*,



welches in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, in verdünnten Mineralsäuren und auch in Alkalien unlöslich ist und über 300° schmilzt. *Min.*

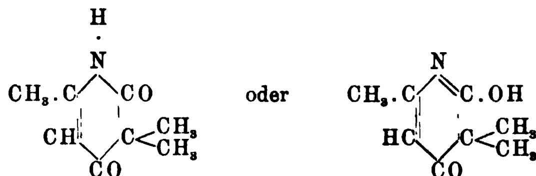
M. Conrad u. R. Gast. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester[1]). — Dimethylacetessigester reagirt bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Verlauf mehrerer Stunden nicht mit Natrium. Beim Erhitzen auf 95 bis 100° löst sich das Metall auf, und bei 115 bis 125° verläuft die Reaction unter Wasserstoffentwickelung ziemlich rasch. Neben *Isobuttersäuremethylester*, $C_5H_{10}O_2$, vom Siedep. 90 bis 92°, entsteht die Natriumverbindung des γ-Acetyldimethylacetessigesters nach der Gleichung:



Der freie *γ-Acetyldimethylacetessigester* (2,2-Dimethyl-3,5-hexandionsäuremethylester oder α-Dimethyltriacetsäureester), $C_9H_{14}O_4$, stellt

[1]) Ber. 31, 1339–1344.

eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 228 bis 232° dar, besitzt eine schwach saure Reaction und ist mit Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnifs mischbar; die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth. Die Natriumverbindung, $C_9H_{13}O_4Na$, ist eine weifse, krystallinische Substanz. Die Kupferverbindung, $(C_9H_{13}O_4)_2Cu$ (blafsblauer, krystallinischer Niederschlag), ist in Petroläther schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester leicht löslich und schmilzt bei 109°. Das *Monoxim*, $C_9H_{15}O_4N$, scheidet sich zunächst als farbloses Oel ab, das bald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Holzgeist gereinigt wird; es schmilzt bei 115°. Der γ-Acetyldimethylacetessigester spaltet sich durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Barytwasser in Kohlensäure und Acetylisobutyrylmethan nach der Gleichung: $CH_3.CO.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 + CO_2 + CH_3.OH$. Der *Acetylisobutyrylmethan* wurde als Kupfersalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Cu$, analysirt, welches aus heifsem Methylalkohol in seideglänzenden, blafsblauen Nadeln vom Schmelzp. 171° krystallisirt. Durch Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf γ-Acetyldimethylacetessigester entsteht ein Körper, $C_8H_{11}O_2N$, welcher aus heifsem Essigester oder Benzol in compacten, farblosen, prismatischen Krystallen sich abscheidet, bei 140° schmilzt, in Aether wenig, in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist. Diesem Producte dürfte eine der beiden Formeln:

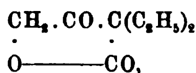


zuerkannt werden, d. h. es ist das *Lactam* oder *Lactim der 2,2-Dimethyl-3-keto-5-amino-4-hexensäure* oder ein *Trimethyldiketotetrahydropyridin*, respective ein *Trimethyl-α-oxy-γ-ketodihydropyridin*. Für die Enolformel spricht der Umstand, dafs auch bei grofsem Ueberschufs von Phenylhydrazin nur eine *Monophenylhydrazinverbindung*, $C_{14}H_{17}ON_3$, dargestellt werden kann; dieselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 155°. *Min.*

M. Conrad und R. Gast. Ueber verschiedene Derivate des Diäthylacetessigesters [1]). — *γ-Bromdiäthylacetessigester*, $CH_2Br.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, entsteht, wenn man die berechnete Menge

[1]) Ber. 31, 2954—2957.

Brom in Diäthylacetessigester tropfenweise einfliefsen läfst; farbloses Oel, Siedep. 245 bis 255° unter theilweiser Zersetzung. — *Acetat des γ-Oxydiäthylacetessigester (Acetat des 2,2-Diäthyl-3-butanon-4-olsäureäthylesters)*, $CH_3.CO.O.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, bildet sich durch Erhitzen des Bromdiäthylacetessigesters mit überschüssiger, alkoholischer Kaliumacetatlösung im Wasserbade am Rückflufskühler; farbloses Oel, Siedep. 255 bis 265°, spec. Gew. 1,058 bei 15° gegen Wasser von 15°. Nach Verlauf eines Jahres zersetzt sich der Acetatester in Aethylacetat und das *Lacton der γ-Oxydiäthylacetessigsäure*,



welches eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 219 bis 225° bildet. — *β-Diäthyläpfelsäure*, $COOH.CH(OH).C(C_2H_5)_2.COOH$, entsteht, wenn man zu schwach erwärmtem Acetatoxyacetyldiäthylessigester Brom hinzutröpfeln läfst und das so erhaltene ölige Monobromsubstitutionsproduct mit Barytwasser kocht. Die Säure krystallisirt aus Essigester, schmilzt bei 117° und giebt ein schwer lösliches Silbersalz, $C_8H_{12}O_5Ag_2$. — *β-Diäthyläthylidenmilchsäure (3-Aethyl-2-pentanolsäure)*, $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).COOH$, entsteht neben geringen Mengen eines öligen, nach Methylbutanonal riechenden Körpers durch Kochen des Bromacetatoxyacetyldiäthylessigesters mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflufskühler; sie bildet Krystalle vom Schmelzp. 82°; das Silbersalz, $C_7H_{13}O_3Ag$, bildet glänzend weifse, prismatische Krystalle, die ziemlich in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind. — *γ-Acetyldiäthylacetessigester, (2,2-Diäthyl-3,5-hexandionsäureäthylester, α-Diäthyltriacetsäureester)*, $CH_3.CO.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$, entsteht durch Erhitzen des Diäthylacetessigesters mit Natrium auf 140 bis 150° und wird aus der Reactionsmasse mittelst Quecksilberchlorids in Form der Verbindung $CH_3.C(O.Hg.Cl):CH.CO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$ erhalten, welche sich aus siedendem Essigester in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 152° abscheidet. Der aus der Quecksilberverbindung durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffwasser und Extrahiren mit Aether isolirte γ-Acetyldiäthylacetessigester stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel dar; es reagirt schwach sauer, reine, alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Die Kupferverbindung, $(C_{12}H_{19}O_4)_2Cu$, ist in Essigester, Aether und Benzol leicht löslich und schmilzt, aus siedendem Petroläther umkrystallisirt, bei 82°. *Min.*

Mario Betti. Ueber das Oxim des Diäthylacetessigesters[1]. — Wie schon Hantzsch[2]) die Angaben von Westenberger[3]) über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigester nur theilweise bestätigen konnte, so erhielt auch Betti aus *Hydroxylamin* und *Diäthylacetessigester* wohl, wie Westenberger, das *Oxim* dieses Esters[4]), $CH_3-C(NOH)-C(C_2H_5)_2COOC_2H_5$, aber nicht als leicht bewegliche Flüssigkeit, sondern in Krystallen vom Schmelzp. 56 bis 57°. Gleiche Moleküle Diäthylacetessigester, salzsaures Hydroxylamin und trockenes Natriumcarbonat werden mit 4 bis 5 Vol. Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erwärmt, die gelbe Flüssigkeit mit etwas Wasser versetzt, die Hälfte des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser bis zur Trennung in zwei Schichten versetzt und mit Aether ausgezogen. Der röthlichgelbe, ölige Aetherrückstand beginnt nach 24 Stunden zu krystallisiren. Man vollendet die Krystallisation durch Stehen im Vacuum neben Schwefelsäure, prefst die Krystalle ab und krystallisirt sie aus einer alkoholischen, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzten, stets mit Eis gekühlten Lösung um. Das Oxim wird durch alkoholische oder wässerige Aetznatronlösung in das *Natriumsalz* übergeführt, aber auch bei längerer Einwirkung in der Wärme nicht verseift. Das Natriumsalz löst sich in kalter Natronlauge (15 proc.) leichter als in der Wärme, die Lösung wird daher beim Erwärmen trübe; aus der kalten Lösung setzt es sich allmählich in grofsen, in überschüssigem Alkali wenig löslichen Krystallen ab. Auch durch kalte, rauchende Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure wird der Oximester nicht verseift. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung des Esters in viel 3 proc. Natronlauge wird das *Benzoylderivat*, $CH_3-C(NO-COC_6H_5)-C(C_2H_5)_2COOC_2H_5$, erhalten. Es krystallisirt aus warmem, 60 proc. Alkohol in langen Nadeln, die hartnäckig Wasser zurückhalten und bei 70 bis 71° unzersetzt schmelzen. *S.*

Alfred Noll. Ueber die Bildung von Lävulinsäure aus Nucleïnsäuren[5]). — Nach den Untersuchungen von Kossel und Neumann[6]) entsteht aus der Thymusnucleïnsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure neben Ameisensäure Lävulinsäure. Diese Thatsache zeigt, dafs auch in dem Molekül der in der Thymusdrüse vorhandenen Nucleïnsäure ein Kohlehydratcomplex vorhanden ist,

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 274—276. — [2]) JB. f. 1891, S. 1159. — [3]) Ber. 16, 2996; JB. f. 1883, S. 978. — [4]) Von Westenberger Isonitrosotriäthylessigsäureäthyläther genannt. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 430—433. — [6]) Ber. 27, 2215; JB. f. 1894, S. 2323.

der aber nicht zur Bildung eines reducirenden Zuckers Veranlassung giebt. Man mufs also scharf unterscheiden zwischen zwei in den Nucleïnstoffen enthaltenen Kohlehydratcomplexen: einem locker gebundenen, reducirenden Kohlehydrat und einer zweiten fest gebundenen Atomgruppe. Verfasser untersuchte, ob die letztere Atomgruppe sich auch bei Nucleïnsäuren anderer Herkunft nachweisen läfst. Er erhitzte Nucleïnsäure aus den Spermatozoen des Störs mit 33 proc. Schwefelsäure auf 150° im Papin'schen Topf und erhielt Lävulinsäure, welche als Hydrazon (Schmelzp. 107 bis 108°) identificirt wurde. Diese Bildung der Lävulinsäure zeigt, dafs auch die Nucleïnsäure der Spermatozoen vom Stör eine Kohlehydratgruppe enthält. *Min.*

Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler. Ueber ω- bezw. δ-Dimethyllävulinsäure [Methyl-2-hexanon-3-säure][1]. — Die bei der Oxydation von β-Tanacetogendicarbonsäure, sowie von Tanacetophoron mit Kaliumpermanganat und bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf das Keton, $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, entstehende, als ω-Dimethyllävulinsäure bezeichnete Säure ist mit der von Fittig und Wolff[2] und von Conrad[3] dargestellten *δ-Dimethyllävulinsäure*, $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, identisch. Die wiederholt aus Ligroin umkrystallisirte Säure schmilzt bei 42 bis 43°. Das *Oxim*, $C_7H_{13}O_3N$, scheidet sich aus heifsem Benzol in diamantglänzenden, harten Krystallen vom Schmelzp. 88 bis 89° aus. Das Silbersalz der Ketoximsäure, $C_7H_{12}O_3NAg$, bildet einen weifsen, voluminösen Niederschlag. *Min.*

Ph. Barbier und V. Grignard. Ueber den β-Isopropylacetylbuttersäureäthylester und die stereoisomeren Diisopropylhexendisäuren[4]. — Durch Vermischen von *Isobutylidenacetessigester* (Siedep. 104 bis 105° bei 12 mm Druck) mit einer kalten, alkoholischen Lösung von Kaliummalonsäureester und Behandlung des nach 24 Stunden krystallinisch erstarrten Productes mit Wasser wurde statt des erwarteten Isopropyltetrahydroresorcins[5] ein Oel erhalten, aus dem durch Fractioniren als Hauptbestandtheil *β-Isopropylacetylbuttersäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, eine farblose, bei 170° siedende Flüssigkeit, isolirt wurde; daneben eine bei 189 bis 191° (10 mm) siedende Flüssigkeit von der Formel $C_{17}H_{28}O_7$. Letztere ist als das ursprüngliche Reactionsproduct anzusehen, das dann weiter unter Abspaltung zweier Carboxäthylgruppen zerfällt:

---

[1] Ber. 31, 2311—2312. — [2] Ann. Chem. 288, 183; JB. f. 1895, S. 1218. — [3] Ber. 30, 864; JB. f. 1897, S. 1242. — [4] Compt. rend. 126, 251—253. — [5] Analog der Gewinnung von Methyltetrahydroresorcin durch Knövenagel, JB. f. 1895, S. 2013 ff.; Ann. Chem. 289, 170.

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{C}{=}CH{-}CH(CH_3)_2 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$
$$= CH_3{-}CO{-}\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH}{-\!-\!-}\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{CH}{-}CH(CO_2C_2H_5)_2;$$

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH}{-\!-\!-}\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{CH}{-}CH(CO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O$$
$$= CH_3{-}CO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{CH}{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 + 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Durch Behandlung von β-Isopropylacetylbuttersäureester mit Natriumäthylat wurde ebenfalls nicht das erwartete Isopropyltetrahydroresorcin [1]), sondern eine bei 156° (10 mm) siedende Verbindung $C_{16}H_{28}O_4$ erhalten, die als *Diisopropylhexendisäureester* aufgefafst wird, aus 2 Mol. Isopropylacetylbuttersäureester durch Abspaltung von 2 Mol. Aceton entstanden:

$$2CH_3{-}CO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{CH}{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 = \begin{array}{l}(CH_3)_2CH{-}C{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5\\ \qquad\qquad\;\, \| \\ (CH_3)_2CH{-}C{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5\end{array} + 2CH_3{-}CO{-}CH_3.$$

Beim Verseifen liefert dieser Ester ein Gemisch zweier stereoisomerer *Diisopropylhexendisäuren*, von denen die eine in feinen, bei 156 bis 158° schmelzenden Nadeln, die andere in farblosen, bei 117 bis 119° schmelzenden Tafeln krystallisirt. *S.*

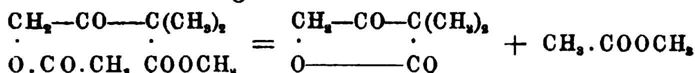
M. Conrad und R. Gast. Ueber die Constitution der Tetrinsäure und das Lacton der γ-Oxydimethylacetessigsäure [2]). — Für die aus Brommethylacetessigester dargestellte Tetrinsäure, $C_5H_6O_3$, kommen die tautomeren Formeln I und II in Betracht:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} O \\ \diagup\;\;\diagdown \\ CH_2\quad CO \\ \cdot \qquad \cdot \\ CO{-}C{<}^{H}_{CH_3} \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} O \\ \diagup\;\;\diagdown \\ CH_2\quad CO \\ \cdot \qquad \cdot \\ HO.C{=\!=}C.CH_3. \end{array}$$

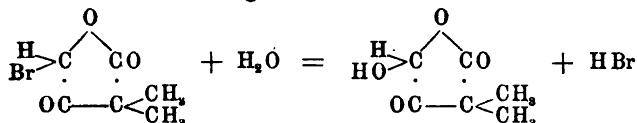
Die von den Verfassern beobachteten Thatsachen machen es sehr unwahrscheinlich, dafs die Tetrinsäure ein Ketolacton im Sinne der Formel I ist. Sie haben nämlich gefunden, dafs das bei 244 bis 246° siedende *Acetat des γ-Oxydimethylacetessigesters*, welches durch Behandlung des Monobromdimethylacetessigesters, $CH_2Br.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3$, mit Kaliumacetat entsteht, nach Verlauf einiger Monate bei gewöhnlicher Temperatur in Methylacetat und

[1]) Analog der Gewinnung von Tetrahydroresorcin durch Merling, JB. f. 1894, S. 1381. — [2]) Ber. 31, 2726—2731; vgl. auch Wolf, JB. f. 1897, S. 1234 ff.

das zwischen 208 bis 212° übergehende *Lacton der 2,2-Dimethyl-3-butenon-4-olsäure* oder der *γ-Oxydimethylacetessigsäure* ganz glatt im Sinne der Gleichung:



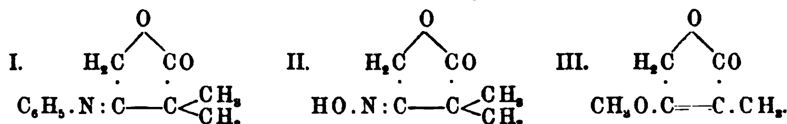
zerfällt [1]). Dieses Lacton unterscheidet sich, wie aus dem Nachfolgenden sich ergiebt, wesentlich von der Tetrinsäure. Auffallend ist insbesondere, dafs diese bei 292°, jenes bei ungefähr 210° siedet. Würde das Lacton zur Tetrinsäure sich verhalten, wie die dimethylsubstituirten Acetessigester und Malonsäureester zu den monomethylsubstituirten, so dürfte die Siedepunktsdifferenz dieser beiden Körper auch nicht viel anders sich gestalten als bei jenen Estern. Das Lacton der γ-Oxydimethylacetessigsäure zeigte das spec. Gew. 1,147 bei 18° gegen Wasser von 15°, giebt mit Eisenchlorid in wässerig-alkoholischer Lösung keine Färbung, reducirt rasch Fehling'sche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung und zersetzt sich mit concentrirter Natronlauge oder Barytwasser, besonders beim Erwärmen, unter Abspaltung von Kohlensäure. Durch langsames Zutröpfeln der molekularen Menge Brom giebt das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste und auf etwa 60° erwärmte Lacton ein öliges *Monobromsubstitutionsproduct*, das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und längerem Zusammenstehen mit Wasser krystallinisch erstarrt. Das aus Methylalkohol umkrystallisirte Product schmilzt bei 138°, spaltet beim weiteren Erhitzen Kohlensäure ab und liefert gleichzeitig ein weifses Sublimat vom Schmelzp. 25° und dem charakteristischen Geruch des *Methylbutanonals*. Es hat sich demnach das bromirte Lacton mit Wasser nach der Gleichung:



in das *Lacton der Dioxyacetyldimethylessigsäure* umgewandelt. Die *Anilidoverbindung des Lactons*, $C_{12}H_{13}O_2N$ (Formel I), entsteht durch Erhitzen des Lactons mit der äquimolekularen Menge Anilin auf 150°, scheidet sich aus siedendem Holzgeist in rautenförmigen, derben Krystallen aus, schmilzt bei 88°, siedet zwischen 300 bis 310° unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an Isocyanphenyl erinnernden Geruches und zerfällt leicht in seine Componenten.

[1]) Vgl. auch diesen JB., S. 1041.

Das *Oximidolacton*, $C_6H_9O_3N$ (Formel II), entsteht aus dem Lacton und Hydroxylaminchlorhydrat, bildet Krystalle vom Schmelzp. 134° und ist in heifsem Wasser, siedendem Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich. Die *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, scheidet sich beim Schütteln des Lactons mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin ab und bildet in Aether leicht, in Petroläther schwer lösliche Krystalle vom Schmelzp. 131°.



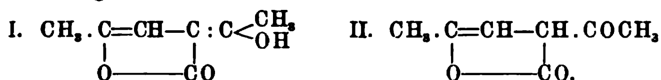
Tetrinsäuremethylester, $C_6H_8O_3$ (Formel III), wird erhalten durch Erhitzen von tetrinsaurem Silber mit einer Lösung von Jodmethyl in Benzol. Er bildet eine bei 215 bis 220° siedende, farblose Flüssigkeit. Der Ester unterscheidet sich von dem damit isomeren γ-Oxydimethylacetessigsäurelacton dadurch, dafs er mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin keine Verbindung eingeht und sich beim Eindampfen mit Salzsäure wieder in Tetrinsäure zurückverwandelt. *Min.*

Ludwig Knorr. Studien über Tautomerie. [2. Abhandlung][1]). — *Ueber einen Fall von „Desmotropie"*[2]) *bei dem 2-Acetylangelicalacton* von Ludwig Knorr und Wilhelm August Caspari. Die von Knorr[3]) aus dem Diacetbernsteinsäureester gewonnene Isocarbopyrotritarsäure liefert bekanntlich bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung zwei isomere Verbindungen vom Schmelzp. 63° resp. 177°. Die Verfasser haben nun festgestellt, dafs hier ein Fall von Desmotropie vorliegt. Die beiden Isomeren besitzen das gleiche Molekulargewicht, lassen sich leicht wechselseitig in einander umlagern und werden durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in die isomere Pyrotritarsäure verwandelt. Die Verbindung vom Schmelzp. 63° hat sich als die Enolform erwiesen, sie wird als α-2-Acetylangelicalacton (α-Lacton) (Formel I) bezeichnet, besitzt stark sauren Charakter und giebt eine blaue

---

[1]) Ann. Chem. 303, 133—149. — [2]) Als „*Desmotropie*" bezeichnet Verfasser diejenigen Fälle von Structurisomerie, bei welchen die Isomeren unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung leicht in einander wechselseitig übergehen können. In den Fällen, in denen die Desmotropie theoretisch möglich ist, aber vorläufig nicht realisirt werden kann, wird der Ausdruck „*Tautomerie*" gebraucht. Desmotropie soll also eine besondere Art von Structurisomerie, Tautomerie dagegen zugleich das Fehlen dieser Isomerie bedeuten. — [3]) Ber. 22, 164; JB. f. 1889, S. 2602.

Eisenchloridreaction. Das hochschmelzende Isomere wird als β-2-Acetylangelicalacton (β-Lacton) (Formel II) bezeichnet, ist neutral und giebt keine Eisenchloridreaction.



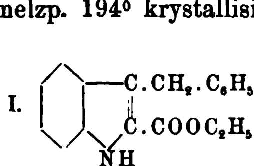
Bei der Destillation der Isocarbopyrotritarsäure entsteht zunächst ausschliefslich das α-Lacton, welches durch Kochen mit Wasser in das β-Lacton übergeht. Durch Destillation des scharf getrockneten β-Lactons bei möglichst geringem Druck erhält man reines α-Lacton. *α-2-Acetylangelicalacton*, $C_7H_8O_3$, krystallisirt aus Aether in langen, farblosen Prismen, schmilzt bei 63°, siedet unter 100 mm Druck bei 159°, unter 45 mm Druck bei 150°, ist in Wasser sehr wenig, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, wirkt stark reducirend und läfst sich nicht aufbewahren, da es allmählich zu einem gelben, klebrigen Harz zerfliefst. Die blaue Färbung mit Eisenchlorid geht beim Stehen in Violett und schliefslich in Roth über. Das α-Lacton löst sich sehr leicht in kalter, verdünnter Natronlauge oder Sodalösung auf. Das Natriumsalz, $C_7H_7O_3Na$, stellt ein weifses, leichtes, amorphes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Pulver dar. Das Baryumsalz, $(C_7H_7O_3)_2Ba + 4H_2O$, bildet weifse Krystalle. Die Eisenverbindung $(C_7H_7O_3)_3Fe + 4H_2O$ ist ein indigblaues Krystallpulver und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Mit Phenylcyanat giebt das α-Lacton ein *Urethan*, $C_{14}H_{13}O_4N$ (weifses Krystallpulver), vom Schmelzp. 102°, welches durch Kochen mit Alkohol oder durch Destillation in α-Lacton und Phenylcyanat gespalten wird. Aus α-Lacton und Diazomethan entsteht ein unbeständiges, gelbes, öliges Product, welches keine Eisenchloridreaction zeigt. *β-2-Acetylangelicalacton* (β-Lacton), $C_7H_8O_3$, krystallisirt aus Chloroform oder Eisessig in weifsen Blättchen, schmilzt unscharf bei 177 bis 180°, ist luftbeständig, wirkt ebenfalls reducirend, giebt aber keine Färbung mit Eisenchlorid. Durch Natronlauge wird das β-Lacton zunächst in ein labiles Natriumsalz verwandelt, welches sich beim Stehen oder Aufkochen der Lösung in das Salz des α-Lactons umlagert. Das β-Lacton reagirt weder mit Phenylcyanat, noch mit Diazomethan; beim Kochen mit Wasser entsteht unter Kohlensäureentwickelung Acetonylaceton. Das α-Lacton geht beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Wasser oder beim Auflösen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform in das β-Lacton über. In Lösungsmitteln findet aber neben der Ketisirung Verharzung bezw. Oxydation statt, weshalb in den

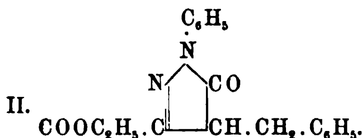
meisten Fällen keine glatte Umwandlung erzielt werden kann. Durch Kochen des β-Lactons mit Alkohol, Benzol, Eisessig, Aethylenbromid, Aceton oder Essigäther findet theilweise Enolisirung statt. Digerirt man das β-Lacton mit siedendem Benzol und Natriumdraht, so erhält man quantitativ das Natriumsalz des α-Isomeren. Die gleiche Umwandlung findet beim Kochen der β-Verbindung mit starker Natronlauge statt. Die beste Methode zur Ueberführung des β-Lactons in das α-Isomere bietet die Destillation unter vermindertem Druck. *Min.*

Wilhelm Wislicenus und Max Münzesheimer. Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Abkömmlinge (IV. Mittheilung) und über den Benzyloxalessigester[1]). — Verfasser haben den Verlauf der Kohlenoxydspaltung am Aethoxyloxalessigester und am Oxalhydrozimmtsäureester studirt. — Beim Erhitzen auf 180 bis 200° spaltet sich der *Aethoxyloxalessigester* glatt in Kohlenoxyd und Aethoxylmalonsäureester vom Siedep. 228° nach der Gleichung: $COOC_2H_5 . CH(OC_2H_5) . CO . CO_2C_2H_5 = CO + (C_2H_5O) . CH(CO_2C_2H_5)_2$. Die freie *Aethoxylmalonsäure*, $(C_2H_5O) . CH(COOH)_2$, krystallisirt aus Petroläther (vom Siedep. 35 bis 50°) + etwas Aether in farblosen, glänzenden, prismatischen Kryställchen vom Schmelzp. 123 bis 125°, ist leicht löslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroin und zersetzt sich bei etwa 135° unter Abspaltung von Kohlensäure. Das Natriumsalz, $C_5H_6O_5Na_2$, ist ein gallertiger, in Wasser sehr leicht löslicher, weifser Niederschlag, das Silbersalz ein voluminöser, weifser Niederschlag, das Baryumsalz, $C_5H_6O_5Ba$, ein weifser, pulveriger Niederschlag. Beim Erwärmen des Aethoxylmalonsäureesters mit etwas weniger als der berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade für sich oder in alkoholischer Lösung entsteht das *Phenylhydrazinomalonsäuredihydrazid*, $C_6H_5 . N_2H_2 . CH(CO . N_2H_2 . C_6H_5)_2$, welches in Alkohol und Aether schwer löslich ist und aus Eisessig in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 256 bis 257° krystallisirt; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat intensiv roth gefärbt. Beim Erhitzen von Aethoxylmalonsäureester mit etwa 3 Mol. Anilin auf dem Wasserbade erhält man das *Dianilid der Aethoxymalonsäure*, $(C_2H_5O) . CH(CO . NH . C_6H_5)_2$ (Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 170 bis 171°, giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid

[1]) Ber. 31, 551—557; vgl. die früheren Mittheilungen daselbst 27, 792, 1091; 28, 811; JB. f. 1894, S. 983; f. 1895, S. 1129.

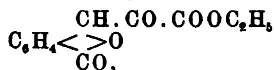
oder Kaliumbichromat eine rothviolette Färbung), und eine Verbindung $C_{21}H_{19}O_2N_3$, welche in heifsem Alkohol fast unlöslich ist, aus Eisessig in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 246 bis 247° krystallisirt und mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat gleichfalls Rothviolettfärbung giebt. Durch Erhitzen des Aethoxylmalonsäureesters mit Natriumalkoholat und Jodmethyl auf dem Wasserbade entsteht der *Aethoxylmethylmalonsäureester*, $(C_2H_5O)(CH_3).C(CO_2C_2H_5)_2$, welcher ein Oel vom Siedepunkt etwa 110° unter 16 mm Druck bildet. — *Benzyloxalessigsäureester (Oxalhydrozimmtsäureester)*, $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2C_2H_5).CO.CO_2C_2H_5$, wird durch Combination von Oxalessigester und Hydrozimmtsäureester gewonnen, ist ein farbloses, selbst bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirbares Oel und wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt; er liefert eine Kupferverbindung, $(C_{15}H_{17}O_5)_2Cu$, welche aus heifsem Alkohol in grünen Nädelchen vom Schmelzp. 136 bis 138° krystallisirt. Beim Erhitzen des Benzyloxalessigesters auf etwa 200° entsteht unter Abspaltung von Kohlenoxyd *Benzylmalonsäureester* vom Siedep. 296 bis 298°. Kocht man den Benzyloxalessigester mit der sechsfachen Menge Normal-Schwefelsäure, so erhält man die *Benzylbrenztraubensäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.COOH$, welche aus heifsem Wasser in weifsen, flachen Nädelchen vom Schmelzp. 48 bis 50° krystallisirt und in alkoholischer Lösung eine tiefviolette Eisenreaction giebt. Das *Hydrazon der Benzylbrenztraubensäure*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Kryställchen vom Schmelzp. 149 bis 151° und geht beim Kochen mit 10proc. alkoholischer Schwefelsäure in den *Benzylindolcarbonsäureester*, $C_{18}H_{17}O_2N$ (Formel I) über, welcher aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin in Krystallen vom Schmelzp. 144 bis 146° erhalten wird. Beim Erhitzen des Benzyloxalessigesters mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht *1-Phenyl-4-benzyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$ (Formel II), welcher aus Alkohol in glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 194° krystallisirt.





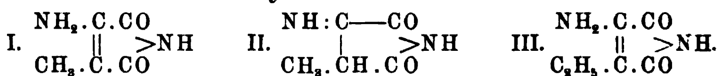
Aus der alkoholischen Mutterlauge des Pyrazolons fällt auf Wasserzusatz das *Phenylhydrazon des Benzyloxalessigesters*, $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2C_2H_5).C(CO_2C_2H_5):N_2H.C_6H_5$, vom Schmelzp. 64

bis 66°; die Lösung des Hydrazons in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat dunkelbraunroth gefärbt. — Der *Phtalidoxalester*,

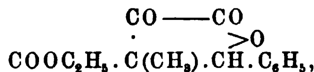


welcher kein Abkömmling des Oxalessigesters ist, spaltet beim Erhitzen kein Kohlenoxyd ab und bleibt bei 300° zum gröfsten Theil unverändert. *Min.*

Wilhelm Wislicenus und Max Kiesewetter. Ueber Homologe des Oxalessigesters[1]. — Der Methyloxalessigester (Oxalpropionsäureester) spaltet bekanntlich[2] bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck glatt Kohlenoxyd ab. In gleicher Weise zerfällt der *Oxalbuttersäureester*, $CO_2C_2H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$, unter Bildung des *Aethylmalonsäureesters*, $C_2H_5.CH(CO_2C_2H_5)_2$. — Bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Oxalessigester entsteht zunächst ein Additionsproduct, worauf unter Abspaltung von Alkohol eine Condensation zweier Moleküle erfolgt[3]. Anders verhalten sich die Homologen. Ein Additionsproduct läfst sich nicht erhalten. Durch Erhitzen von Oxalpropionsäureester mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 110° entsteht nach der Gleichung: $C_9H_{14}O_5 + 2NH_3 = C_5H_6O_2N_2 + 2C_2H_6O + H_2O$ der *Körper* $C_5H_6O_2N_2$, welcher aus Alkohol in gelben Kryställchen vom Schmelzp. 23° erhalten wird, in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist und sich beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge in Ammoniak und Oxalsäure spaltet. Der Verbindung kommt die Formel I des *Amidocitraconsäureimids* oder die tautomere, aber weniger wahrscheinliche Formel II des Imidobrenzweinsäureimids zu. Aus *Aethyloxalessigester* (Oxalbuttersäureester) und Ammoniak erhält man in analoger Weise die *Verbindung* $C_6H_8O_2N_2$ (gelbe Krystalle vom Schmelzp. 204°), welcher wahrscheinlich die Formel III des *Amidoäthylmaleïnsäureimids* zukommt:



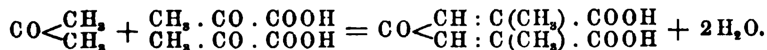
Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyloxalessigester bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bildet sich *Ketophenylhomoparaconsäureester*,



[1] Ber. 31, 194—200. — [2] Ber. 27, 796; JB. f. 1894, S. 933. — [3] Ber. 28, 789; Ann. Chem. 295, 339; JB. f. 1895, S. 1130.

welcher ein dunkelgefärbtes, nicht destillirbares Oel darstellt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlendioxyd, Alkohol, Benzaldehyd und Propionylameisensäure zerfällt. — *Dimethyloxalessigester (Oxalisobuttersäureester)*, $CO_2C_2H_5.CO.C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, wird in geringer Menge erhalten, wenn man Oxalester mit trockenem Natriumäthylat, Aether und Propionsäureester zusammenbringt und nach eintägigem Stehen zu der Reactionsflüssigkeit einen grofsen Ueberschufs von Jodmethyl hinzufügt. Nach mehreren Wochen wird die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge geschüttelt und abdestillirt. Der Dimethyloxalessigester siedet bei 130 bis 136° unter 20 bis 23 mm Druck, zwischen 225 und 230° unter gewöhnlichem Drucke, giebt keine Eisenchloridreaction und spaltet bei der Destillation kein Kohlenoxyd ab. Bei der Spaltung mit alkoholischer Natronlauge liefert der Ester Oxalsäure und Isobuttersäure; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100 bis 110° liefert er Oxamid und Isobuttersäureamid; beim Erhitzen mit Anilin auf 180 bis 200° erhält man als Spaltungsproduct das bei 245° schmelzende Oxanilid. Beim Erwärmen gleicher Moleküle Dimethyloxalessigester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht das *Hydrazon*, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.C(N_2HC_6H_5).CO_2C_2H_5$, welches aus Alkohol oder Eisessig in gelblich-weifsen Krystallen vom Schmelzp. 90 bis 91° erhalten wird, beim Erhitzen auf 200° unverändert bleibt und nicht in ein Pyrazolon übergeht. Die Lösung des Hydrazons in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. *Min.*

O. Doebner. Ueber Acetondibrenztraubensäure [Carbonyldimethacrylsäure][1]). — Bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Aceton bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entsteht nach der Gleichung $C_3H_6O + 2C_3H_4O_3 = C_9H_8O_4 + 3H_2O$ das *Anhydrid* einer *Acetondibrenztraubensäure* oder *Carbonyldimethacrylsäure*. Die Entstehung und die Structur der Säure erklärt die aufgelöste Bildungsgleichung:

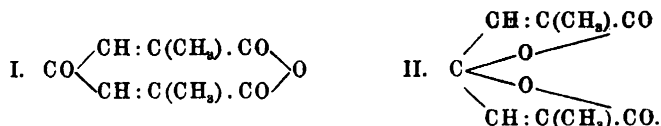


$$CO<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3.CO.COOH\\CH_3.CO.COOH\end{matrix} = CO<\begin{matrix}CH:C(CH_3).COOH\\CH:C(CH_3).COOH\end{matrix} + 2H_2O.$$

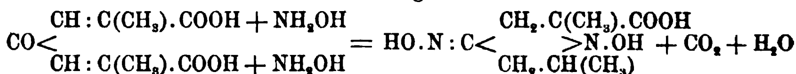
Aus den Salzen, welche nach der Formel $C_9H_8O_5Me'_2$ zusammengesetzt sind, wird die Säure nur als Anhydrid abgeschieden. Als Ausdruck für die Structur des Anhydrides sind zwei Formeln in Erwägung zu ziehen:

---

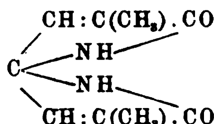
[1]) Ber. 31, 681—686.



Die nachfolgend beschriebenen Umwandlungsproducte des Anhydrids lassen sich mit beiden Formeln in Einklang bringen. Zur *Darstellung des Säureanhydrids*, $C_9H_8O_4$, werden 90 g Brenztraubensäure, 45 g Aceton in 120 g Eisessig gelöst, dazu 180 g concentrirte Schwefelsäure gesetzt und die Mischung im Oelbade etwa eine halbe Stunde auf 105 bis 110° erhitzt. Das Reactionsproduct wird auf etwa die zehnfache Menge Eis gegossen, mit Aether ausgeschüttelt und das ausgeschiedene Anhydrid aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet viereckige Tafeln, schmilzt bei 166° und destillirt bei 234° unter 20 mm Druck. Es ist in Methyl- und und Aethylalkohol, sowie in Benzol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich, löslich in kaltem Eisessig, Chloroform, Methylal, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sowie in Wasser. Von Natronlauge wird es leicht, von Natriumcarbonat schwieriger gelöst, aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. — *Salze der Säure:* $C_9H_8O_5Na_2 + 6H_2O$, farblose Tafeln; $C_9H_8O_5K_2 + 2H_2O$, farblose Nadeln; $C_9H_8O_5Ag_2$, weifser, sehr lichtempfindlicher, käsiger Niederschlag. — *Acetondibrenztraubensäureäthylester*, $C_9H_8O_5(C_2H_5)_2$, bildet ein farbloses Oel. — *Phenylhydrazid der Acetondibrenztraubensäure*, $C_9H_8O_3(NH.NH.C_6H_5)_2$, bildet sich, wenn man eine wässerige Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat und 1 Mol. des Kaliumsalzes der Säure etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst; es krystallisirt aus heifsem Alkohol in sternförmig gruppirten, orangerothen Prismen vom Schmelzp. 206°. — Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Kaliumsalz der Säure entsteht nach der Gleichung:

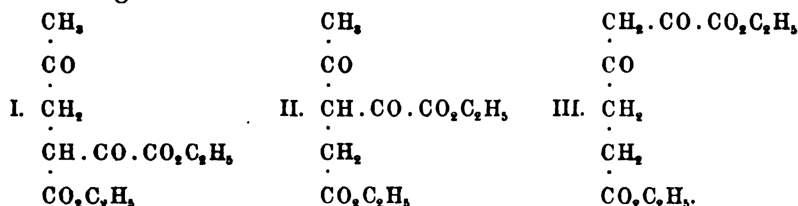


das *Oxim einer N-Oxydimethylpiperidoncarbonsäure*, welches grofse, concentrisch gruppirte, farblose Nadeln bildet, in Wasser, Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, in Alkalicarbonaten und in Mineralsäuren löslich ist und bei 209° unter Zersetzung schmilzt. — Beim Erhitzen des Anhydrids mit überschüssigem, wässerigem Ammoniak im Rohre auf 150° entsteht ein *Diimid*, $C_9H_{10}O_2N_2$, welchem wahrscheinlich die Formel:



zukommt. Der Körper bildet farblose Nadeln, ist in den verschiedensten Lösungsmitteln fast unlöslich, sublimirt bei etwa 280°, zersetzt sich über 300°, ist in Säuren in der Wärme löslich und spaltet beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak ab. — Beim Behandeln des Anhydrids mit Natriumamalgam erhält man ein schweifsartig riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4$, welches wahrscheinlich das Anhydrid oder Doppellacton einer Acetondipropionsäure darstellt. — Beim Erhitzen des Anhydrids mit Brom in Chloroformlösung auf 110° im Rohre entsteht das *Tetrabromid*, $C_9H_3O_4Br_4$, welches aus verdünntem Weingeist in eigenthümlich sichelförmig gekrümmten Krystallen sich abscheidet, die bei 178° schmelzen. *Min.*

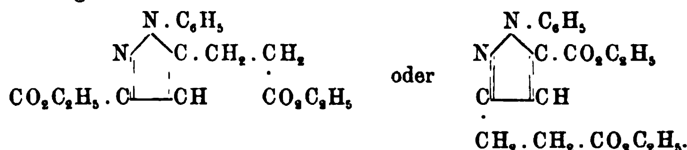
Wilhelm Wislicenus, Karl Goldstein und Max Münzesheimer. Die Constitution des Oxallävulinsäureesters [Diketopimelinsäureester][1]. — Für den durch Condensation der Ester der Oxalsäure und Lävulinsäure unter dem Einflusse des Natriumäthylats gewonnenen *Oxallävulinsäureester*[2]) sind die folgenden drei Formeln möglich:



Die Eisenchloridreaction des Esters, seine Fähigkeit, Metallverbindungen zu geben und sich mit Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu condensiren, steht mit allen drei Formeln im Einklang. Gegen Formel I spricht der Umstand, dafs beim Kochen des Esters mit 20proc. Schwefelsäure unter einfacher Verseifung und ohne gleichzeitige Abspaltung von Kohlensäure die Oxallävulinsäure entsteht, ferner der Umstand, dafs der Ester beim Erhitzen durchaus keine glatte Kohlenoxydspaltung erleidet. Da bei der Destillation kein Acetbernsteinsäureester entsteht, so ist auch die Formel II zu verwerfen. Die Reduction des Oxallävulin-

[1]) Ber. 31, 622—626. — [2]) Ber. 21, 2583; JB. f. 1888, S. 1705 f.

säureesters zu normaler Pimelinsäure beweist, dafs Formel III die richtige ist und dafs der Ester somit als *α-γ-Diketopimelinsäureester* mit normaler Kohlenstoffkette (Aethylester der Heptan-2-4-diondisäure) aufzufassen ist. Der Ester erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt bei 19°. Destillirt man den Ester langsam unter gewöhnlichem Luftdruck, so spaltet er Kohlenoxyd ab und liefert ein dem Lävulinsäureester ähnlich riechendes Destillat. Die Spaltung verläuft aber durchaus nicht glatt. Von beiden Producten entstehen nur etwa 40 Proc. der zu erwartenden Mengen. Der gröfsere Theil bleibt als verkohlende Masse im Destillationsgefäfse zurück. Das Destillat siedet unter 14 mm Druck bei etwa 105° und reagirt mit Phenylhydrazin unter Bildung eines sehr veränderlichen, aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 112° krystallisirenden Körpers. Das früher[1]) aus Oxallävulinsäureester erhaltene Pyrazolderivat vom Schmelzp. 83 bis 84° ist der *Diäthylester einer 1-Phenylpyrazolcarbonpropionsäure* und besitzt eine der beiden folgenden Formeln:



Die aus diesem Ester durch Verseifung hervorgehende Dicarbonsäure (Schmelzp. 165 bis 167°) spaltet beim Erhitzen im Oelbade auf etwa 200 bis 210° Kohlendioxyd ab und geht in die *1-Phenylpyrazol-(3- oder 5-)-propionsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, über, welche aus heifsem Wasser in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 120° schmilzt, bei 235° unter einem Drucke von 20 mm siedet; ein in die Dämpfe der Säure gebrachter, mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbt sich intensiv kirschroth; das Silbersalz, $C_{12}H_{11}O_2N_2Ag$, ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag. *Oxallävulinsäure (Diketopimelinsäure)*, COOH . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH, entsteht in schlechter Ausbeute beim Erwärmen des Esters mit etwa 20proc. Schwefelsäure und ist wegen ihrer Veränderlichkeit bei wiederholtem Umkrystallisiren schwer zu reinigen; sie schmilzt zwischen 100 und 125°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser, schwerer in Benzol und unlöslich in Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet die Säure Oxalsäure ab, bei der Destillation zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und

[1]) Ber. 21, 2585; JB. f. 1888, S. 1705 f.

Lävulinsäure und liefert mit Phenylhydrazin die Phenylpyrazolcarbonpropionsäure vom Schmelzp. 167 bis 169°. Das Silbersalz, $C_7H_6O_6Ag_2$, bildet feine Krystallnädelchen. Beim Behandeln des Oxallävulinsäureesters mit Wasser und Aluminiumamalgam wird eine Ketogruppe reducirt unter Bildung des *Ketoxypimelinsäureesters*, $C_{11}H_{18}O_6$, welcher ein gelbliches Oel vom Siedepunkt etwa 210° bei 16 mm Druck bildet und beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 200° zu normaler Pimelinsäure vom Schmelzp. 102 bis 104° reducirt wird. *Min.*

L. Bouveault. Einwirkung des Chloroxalsäureesters auf Natriummalonsäureester [1]). — Läfst man zu einer Lösung von 1 Mol. (At.?) Natrium in 1 Mol. Malonsäureester, der mit mindestens 4 Thln. Aether verdünnt ist, 1 Mol. Chloroxalsäureester allmählich zufliefsen, fügt nach Beendigung der lebhaften Reaction Wasser hinzu und fractionirt die ätherische Schicht nach dem Abdestilliren des Aethers bei 10 mm Druck, so geht zuerst etwas Malonsäureester, dann bei 140° eine kleine Menge *Methantricarbonsäureester* (Siedep. 253° bei gewöhnlichem Druck), endlich bei 220° *Carboxäthyloxalessigester*, $C_2H_5-CO_2-CO-CH(CO_2C_2H_5)_2$, über, der zum beträchtlichen Theile in Kohlenoxyd und Methantricarbonsäureester zerfällt. Phenylhydrazin wirkt auf den neuen Ester unter Erhitzung ein, es entsteht jedoch nicht, wie erwartet wurde, ein Pyrazolderivat, sondern das schon bekannte [2]) *Phenylhydrazid des Oxalesters*, $C_2H_5CO_2-CO-NH-NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 113°. Die Reaction ist analog der des Phenylhydrazins auf Mono- oder Dibromoxalessigester [3]), während Oxalessigester selbst mit Phenylhydrazin normal (ohne Spaltung) reagirt. — Der Carboxäthyloxalessigester zersetzt sich an feuchter Luft langsam unter Bildung von Oxalsäure. *S.*

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

K. Auwers. Notiz über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren [4]). — G. Blanc [5]) hatte als Argument dafür, dafs die Camphersäure ein Derivat der Bernsteinsäure und nicht der Glutarsäure sei, angeführt, dafs sie nach Oddo und Manuelli in schwach alkalischer Lösung durch Essigsäureanhydrid sofort in ihr Anhydrid verwandelt wird, während dies bei Glutarsäure

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 78—80. — [2]) Bülow, JB. f. 1886, S. 1081. — [3]) Wislicenus, JB. f. 1890, S. 1440. — [4]) Ber. 31, 2112—2113. — [5]) Bull soc. chim. [3] 19, 285.

nicht eintrete. Dem gegenüber weist Verfasser darauf hin, dafs *alkylsubstituirte Glutarsäuren* diese Reaction wohl zeigen. Löst man $\alpha\alpha\alpha_1$-*Trimethylglutarsäure* in einem geringen Ueberschufs verdünnter Sodalösung und fügt Essigsäureanhydrid hinzu, so scheidet sich fast unmittelbar das bei 95 bis 96° schmelzende *Anhydrid* der Säure aus. Auf dieselbe Weise wird die maleïnoide symmetrische $\alpha\alpha_1$-*Dimethylglutarsäure* (Schmelzp. 127 bis 128°) in das Anhydrid (94 bis 95°) verwandelt, während die fumaroide Säure (Schmelzp. 140 bis 141°) unverändert bleibt (das Verhalten beider Säuren ist also dasselbe wie gegen Acetylchlorid). Aus dem Verhalten der Camphersäure könnte man also den umgekehrten Schlufs ziehen, um so mehr, als Isocamphersäure (wie fumaroide Dimethylglutarsäure) in Sodalösung durch Essigsäureanhydrid *nicht* anhydrirt wird. *S.*

L. Bouveault. Trennung der zweibasischen Fettsäuren von der Oxydation der Fette [1]). — Verfasser hat zu dem genannten Zwecke folgendes Verfahren mit Erfolg eingeschlagen. Das Gemenge von Fettsäuren wird unter gewöhnlichem Druck destillirt, bis das Thermometer auf 230° gestiegen ist: es gehen Bernsteinsäureanhydrid und Wasser über. Dann wird die Destillation bei 20 mm Druck fortgesetzt: bei 135° geht *Bernsteinsäureanhydrid* über, von 150 bis 200° nur wenig, dann bei 210 bis 225° die höheren zweibasischen Säuren (Schmelzp. 120 bis 135°). Sie werden gepulvert und mit kaltem Aether erschöpft, der etwa ein Drittel löst. Der unlösliche Rückstand (Schmelzp. 135 bis 140°) wird zweimal aus siedendem Wasser krystallisirt und so *Adipinsäure* (Schmelzp. 149°; etwa 40 Proc. der gesammten höheren Säuren) erhalten. Der Rückstand der ätherischen und wässerigen Mutterlauge (Schmelzp. unter 100°) wird in Benzol gelöst, wobei ein unlöslicher Rest von Adipinsäure hinterbleibt. Aus der Benzollösung krystallisirt ein bei 86 bis 89° schmelzendes Gemenge von *Pimelinsäure* (Schmelzp. 103°) mit etwas *Glutarsäure*, die mittelst der Calciumsalze getrennt werden; das der Pimelinsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich und wird durch Kochen der Lösung abgeschieden, das der Glutarsäure ist in Wasser leicht löslich. Die Angabe von Arppe, dafs Pimelinsäure bei der Oxydation der Fette nicht entstehe, ist somit unrichtig. *S.*

Th. Salzer. Zu meiner Krystallwassertheorie [2]). — I. Einleitung. II. Zu meiner Krystallwassertheorie und den Calciummalonaten. III. Zur Kenntnifs der Methylmalonsäure und ihrer

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 562—565. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 497—512.

Calciumsalze. IV. Ueber eine wahrscheinliche Regelmäfsigkeit bei den Schmelzpunkten der Säuren $C_nH_{2n}(COOH)_2$. V. Nachschrift. Regeln über den Krystallwassergehalt der Salze und dessen structurchemische Beziehungen. Hinsichtlich der Einzelheiten mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Kn.*

W. P. Jorissen. Die Haltbarkeit von Oxalsäurelösungen [1]. — Der Verfasser stellt experimentell fest, dafs *Oxalsäurelösungen* im Dunkeln nur bei Abwesenheit von Schimmelpilzen oder bei einem 2 bis 3 Proc. übersteigenden Oxalsäuregehalt haltbar sind, im Licht jedoch durch Luftsauerstoff oxydirt werden. Verdünnte Lösungen werden durch Sterilisation oder Schwefelsäurezusatz (50 ccm : 1000) haltbarer. Alkoholische Lösungen verändern ihren Titer auch im Dunkeln in Folge Esterbildung. *Gthr.*

E. Knoevenagel. Condensationen zwischen Malonester und Aldehyden unter dem Einflufs von Ammoniak und organischen Aminen [2]. — Wie der Verfasser [3] früher mitgetheilt hat, condensirt sich *Malonsäureester* mit Formaldehyd bei Gegenwart kleiner Mengen Diäthylamin oder Piperidin [4] zu *Methylenbismalonester*. Wenngleich dieses Verfahren zur Darstellung des Methylenbismalonsäureesters nach wie vor das zweckmäfsigste ist, so wurde doch zur Aufklärung des Verlaufes der Reaction, insbesondere der Frage, ob bei derselben als Zwischenproduct Condensationsproducte der Amine mit dem Formaldehyd gebildet werden, die Einwirkung von Methylenbispiperidin [5] und von Methylenbisanilin [6] auf Malonester untersucht. Die von Fr. Baebenroth ausgeführten Versuche ergaben, dafs in beiden Fällen Methylenbismalonester gebildet wird, dagegen nicht bei Einwirkung von Methylenanilin auf Malonester. — H. Paweck unterschte die Condensation des Malonesters mit anderen Aldehyden nach der für die Darstellung des Methylenbismalonersters gegebenen Vorschrift. *Aethylidenbismalonester* [7], $C_{16}H_{26}O_8$, aus Malonester und Acetaldehyd, siedete bei 208 bis 209° (17 mm) und ging bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in *β-Methylglutarsäure* über. Bei der Gewinnung dieser

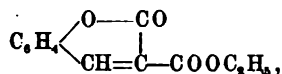
---

[1] Maandbl. natuurw. 22, 100—108; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1084—1085. — [2] Ber. 31, 2585—2595. — [3] JB. f. 1894, S. 961. — [4] Bei der Condensation von Citral mit Malonester wirkt Aethylamin noch besser. — [5] Dasselbe (vgl. Ehrenberg, JB. f. 1887, S. 793) wird zweckmäfsig dargestellt, indem man 1 Mol. Formaldehyd in etwa 40 proc. Lösung mit 2 Mol. Piperidin auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, die sich abscheidende Oelschicht über Natriumsulfat trocknet und im Vacuum destillirt. Siedep. 235° (115° bei 15 mm Druck). — [6] Dargestellt nach Eberhardt und Wetter, JB. f. 1894, S. 1318. — [7] Schon erhalten von Komnenos, JB. f. 1883, S. 962.

durch Abdampfen der entstandenen Lösung ist zu beachten, dafs sie bei höherer Temperatur mit Wasserdämpfen stark flüchtig ist. Die Säure schmolz bei 87° und gab beim Destilliren das bei 47° schmelzende Anhydrid. *Isobutylidenbismalonester*, $C_{18}H_{30}O_8$, aus Malonester und Isobutylaldehyd bereitet, siedet bei 198° (12 mm) und wird durch Salzsäure schwerer als der vorige Ester in *β-Isopropylglutarsäure* umgewandelt, die, aus Wasser krystallisirt, bei 96,5 bis 97° schmilzt. Sie ist in Wasser, Aether und Benzol leicht löslich, schwer in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Das *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, ist ein weifser, käsiger Niederschlag, in Wasser äufserst schwer löslich. Die Ammoniumsalzlösung giebt mit Blei- und Kupferacetat körnige Niederschläge, mit Zinkacetat nur in concentrirten Lösungen. Der *Diäthylester* siedet bei 250°. — *Isoamylidenbismalonester*, $C_{19}H_{32}O_8$, aus Malonester und Isovaleraldehyd, siedet bei 204° (15 mm); die aus ihm erhaltene *β-Isobutylglutarsäure* krystallisirt in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 48°, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Das *Silbersalz*, $C_9H_{14}O_4Ag_2$, ist ein weifser, körniger Niederschlag. Auch mit Kupfer-, Blei- und Zinkacetat giebt das Ammoniumsalz Niederschläge. Der *Diäthylester* ist ein dickflüssiges Oel vom Siedep. 262 bis 263° und angenehmem Geruch. — *Oenanthylidenbismalonester*, $C_{21}H_{36}O_8$, aus Malonester und Oenanthol, siedet bei 195° (16 mm). Die Verseifung mit Salzsäure schien nicht normal zu verlaufen. — Die Condensation von Malonester mit aromatischen Aldehyden unter dem Einflufs von Aminen findet stets nur im Verhältnifs gleicher Moleküle statt, während sie nach Obigem mit den Aldehyden der Fettreihe vorwiegend, sowie bei der Condensation von aromatischen Aldehyden mit Acetessigester wenigstens bei höheren Temperaturen im Verhältnifs von 1:2 Mol. eintritt, also zu Alphylidenbisacetessigestern führt [1]. — *Benzylidenmalonester* ist aus Malonester und Benzaldehyd schon früher mittelst Chlorwasserstoffgas [2] bei 0° oder Essigsäureanhydrid [3] bei 150 bis 160° erhalten. Leichter erfolgt die Condensation mittelst Piperidin oder Ammoniak, wobei 70 Proc. der berechneten Menge oder, bei nochmaliger Behandlung des Vorlaufs mit Piperidin, bis 85 Proc. gewonnen werden. Das Product schmolz bei 27 bis 27,5° und siedete bei 185 bis 186° (11 mm). *Cuminylidenmalonester*, $C_{17}H_{22}O_4$, wurde von F. Giese aus Malonester

[1] JB. f. 1896, S. 849. — [2] Claisen, JB. f. 1891, S. 581. — [3] Claisen u. Crismer, Ann. Chem. 218, 132; JB. f. 1883, S. 968.

und Cuminol mit Piperidin oder Diäthylamin zu 55 Proc. der Theorie erhalten. Flüssigkeit vom Siedep. 205 bis 208° (11,5 mm). *p-Nitrobenzylidenmalonester*, $C_{14}H_{14}NO_6$, erhielt H. Hoffmann durch Condensation von Malonester mit p-Nitrobenzaldehyd. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 94°, leicht löslich in heifsem Alkohol, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Aether. *Cumarincarbonsäureester*,



entsteht in fast theoretischer Menge (90 Proc.) durch Condensation von Salicylaldehyd und Malonester mittelst Piperidin oder Ammoniak (Ausbeute 80 Proc.). Schmolz bei 94°. Beim Vermischen der noch feuchten Krystalle mit Natronlauge (1 NaOH : 4 Wasser) findet unter Selbsterwärmung Verseifung statt. Die reine *Cumarincarbonsäure* schmilzt bei 187° unter Gasentwickelung. *Anisylidenmalonester*, $C_{15}H_{18}O_5$, erhielt A. Groos aus Anisaldehyd und Malonester mit Hülfe von Diäthylamin oder Piperidin. Der in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche Ester schmolz bei 38 bis 40° und siedete bei 200 bis 217° (14 mm). Ebenso *Methylsalicylidenmalonester*, $C_{15}H_{18}O_5$, aus Methylsalicylaldehyd und Malonester mit Piperidin. Flüssig, vom Siedep. 193 bis 195° (14 mm). *Piperonylidenmalonester*, $C_{15}H_{16}O_6$, wurde von F. Giese aus Piperonal und Malonester mittelst Piperidin dargestellt. Die in diesem Falle geringere Ausbeute konnte durch Verdoppelung der Menge des Malonesters auf 65 Proc. gesteigert werden. Der Ester krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 63° und Siedep. 216 bis 219° (11 mm), löst sich leicht in Benzol und Eisessig, warmem Alkohol oder Aether, kaum in Ligroin. Furfurol und Malonester condensiren sich schon beim Erwärmen ohne Zusatz einer Base bis zu 8 Proc. des schon bekannten *Furalmalonesters* [1]). Durch Zusatz von Pyridin kann die Ausbeute bis zu 20 Proc. der Theorie, durch Piperidin beim Erwärmen auf dem Wasserbade bis 60 Proc. gesteigert werden. Diäthylamin war in diesem Falle nicht gut geeignet. Der Ester siedete bei 168° (11 mm). *S.*

E. W. Haworth und W. H. Perkin jun. Cis- und Trans-Tetramethylen-1 : 3-Dicarbonsäure und die Condensation von Form-

[1]) Marckwald, JB. f. 1888, S. 1885; Liebermann, JB. f. 1894, S. 1922. Daselbst ist S. 2799, Z. 3 von oben, statt Allopurpuracrylsäure zu lesen: Allofurfuracrylsäure.

aldehyd mit Malonsäureäthylester[1]. — Die Ergebnisse einer früheren Untersuchung, wonach bei der Condensation von *Formaldehyd* mit *Malonester* als Hauptproduct *Propantetracarbonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)_2.CH.CH_2.CH.(COOC_2H_5)_2$, entsteht und daneben noch in geringerer Menge eine bei 208 bis 212° siedende Substanz von der Zusammensetzung des *Methylenmalonsäureäthylesters* gebildet wird, werden durch eine ausgedehntere Neubearbeitung bestätigt. — *Methylenmalonsäureäthylester*, $CH_2{=}C(COOC_2H_5)_2$, farbloses Oel, Siedep. 208°, polymerisirt sich leicht unter Umwandlung in eine harte, wachsartige Masse. Das Polymerisationsproduct ist wahrscheinlich identisch mit der von Zelinsky[2] durch Einwirkung von *Methylenjodid* auf *Malonester* erhaltenen Verbindung. Sie giebt bei der Destillation kleine Mengen *Methylenmalonsäureester* neben gröfseren Mengen hochsiedender Oele. Bei der Verseifung liefert das Polymerisationsproduct *1,3-cis-Tetramethylendicarbonsäure*:



Der *Propantetracarbonsäureäthylester* ist ein Oel, $Siedep._{80}$ 234 bis 236°. Aufser diesen beiden Substanzen wurde ein Oel erhalten, $Siedep._{40}$ 250 bis 300°, welches *Tetramethylentetracarbonsäureäthylester*,



zu enthalten scheint, da es bei der Verseifung eine Säure giebt, die nach Abspaltung von CO_2 und Esterificirung in den *cis-Tetramethylendicarbonsäureäthylester* (1:3), $Siedep._{60}$ 172°, übergeht, aus dem eine *cis-Tetramethylendicarbonsäure*, Schmelzp. 131°, gewonnen wurde. — Endlich wurde noch ein Ester, $Siedep._{30}$ 202°, erhalten, der eine Säure vom Schmelzp. 114° lieferte, welche wahrscheinlich *Hexahydrotrimesinsäure*, $C_9H_{12}O_6.H_2O$, ist. Zur Prüfung dieser Ansicht wurde die *Trimesinsäure* reducirt und dabei eine krystallisirte *Tetrahydrotrimesinsäure*, $C_6H_7.(COOH)_3$, Schmelzp. 185°, erhalten. *Kn.*

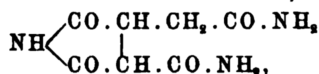
W. H. Perkin jun. und C. H. G. Sprankling. Ueber die Einwirkung von Bromacetal auf Natriummalonester[3]. — *Bromacetal* wirkt bei 100° auf *Natriummalonester* wenig ein. Bei Erhitzung der Substanzen in verschlossenem Gefäfse auf 140 bis 150° findet aber rasche Umsetzung statt unter Bildung von *Acetal-*

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 330—345; Chem. News 77, 114. — [2]) JB. f. 1890, S. 1394. — [3]) Chem. News 77, 210.

malonester, $(COOAe)_2.CH.CH_2.CH(OAe)_2$, Siedep. 151 bis 154° (15 mm). Giebt bei der Verseifung *Acetalmalonsäure*, $(COOH)_2.CH.CH_2.CH(OAe)_2$, farblosen Syrup, der beim Erhitzen mit Wasser auf 190° in Kohlendioxyd, Alkohol und eine Substanz zerfällt, die offenbar *Succinaldehydsäure*, $COOH.CH_2.CH_2.CHO$, ist. Farbloser Syrup, der nach langem Stehen Krystalle abscheidet, reducirt Fehling'sche Lösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin und bildet bei der Oxydation mit Salpetersäure *Bernsteinsäure*. *Kn.*

Siegfried Ruhemann und A. V. Cunnington. Bildung von Estern der Polycarbonsäuren[1]. — Die Condensation von *Malonester* und seinen Homologen mit Estern ungesättigter Säuren zu *Polycarbonsäureestern* wird leicht bewirkt durch Zufügung einer geringen Menge *Natriumäthylat* (etwa 0,5 g) zu dem Reactionsgemisch. Manchmal wird dabei Wärme frei, und zwar um so mehr, je stärker negativ die Ester sind. — *Propantetracarbonsäureäthylester*, $(C_2H_5O.CO)_2.CH.CH(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus *Malonester* und *Fumarester*, Siedep.$_{14}$ 200°. Giebt mit Ammoniak *Propantetracarbonsäurediamidoimid*,



farblose Prismen, Schmelzp. 237 bis 238°. Der Ester bildet ein Bromderivat, $C_{15}H_{23}BrO_8$, das bei 210 bis 215° Bromwasserstoff abspaltet unter Bildung des *Propylentetracarbonsäureäthylesters*, $(C_2H_5.O.CO)_2.C:C(COOC_2H_5).CH_2(COOC_2H_5)$, Siedep.$_{12}$ 198 bis 199°. — *α-Methylpropantetracarbonsäureäthylester*, $(C_2H_5.O.CO)_2.(CH_3).C.CH.(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus Methylmalonester und Fumarester, Siedep.$_{12}$ 201°. — *Aethylpropantetracarbonsäureäthylester*, aus Aethylmalonester und Fumarester, Siedep.$_{11}$ 203 bis 204°. — *Isopropylpropantetracarbonsäureester*, aus Isopropylmalonester und Fumarester, Siedep.$_{12}$ 204 bis 205°. — *β-Methylpropantetracarbonsäureäthylester*, $(C_2H_5.O.CO)_2.CH.C(CH_3)(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus Citraconsäureester und Malonester, Siedep.$_{12}$ 200 bis 201°. — *Cyantricarballylsäureester*, $(COOC_2H_5)(CN)CH.CH(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus Cyanessigester und Fumarester, Siedep.$_{11}$ 197 bis 199°. — *Isoamylidenmalonsäureäthylester*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:C(COOC_2H_5)_2$, aus Valeraldehyd, Malonester und Essigsäureanhydrid, Siedep.$_{11}$ 133 bis 135°, bildet mit Malonester *Isoamylidendimalonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)_2CH.CH.[CH_2.CH(CH_3)_2].CH.(COOC_2H_5)_2$, Siedep.$_{12}$ 208 bis 209°. — *Propan-*

[1] Chem. Soc. J. 73, 1006—1016; Chem. News 78, 263.

pentacarbonsäureäthylester, $(COOC_2H_5)_2.CH.CH.(COOC_2H_5).CH(COOC_2H_5)_2$, aus Dichloressigester und Natriummalonester, sowie aus Aethylentricarbonsäureester, Siedep.$_{10}$ 223 bis 225°. — *Propanhexacarbonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)_2C[CH(COOC_2H_5)_2]_2$, aus Aethylentetracarbonsäureäthylester und Malonester, Siedep.$_{15}$ 246°. — *Butanpentacarbonsäureäthylester*, aus Akonitsäureester und Malonester, Siedep.$_{12}$ 232 bis 233°. — *Phenylpropantricarbonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)_2.CH.CH(C_6H_5).CH_2.COOC_2H_5$, aus Zimmtsäureester und Malonester, Siedep.$_{14}$ 216°. — *Phenylpropylentricarbonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)_2.CH.C.(C_6H_5):CH.COOC_2H_5$, aus Phenylpropiolsäureester und Malonester, Siedep.$_{11}$ 215 bis 220°.

Kn.

G. Massol. Thermische Daten über Aethylmalonsäure. Vergleichung mit ihren Isomeren, Glutarsäure und Methylbernsteinsäure [1]). — *Aethylmalonsäure* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches sie bei 100° langsam verliert. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 111,5° und löst sich im Wasser unter Abkühlung (*pm* = 132 g in 4 Litern): — 2,96 Cal. Die Neutralisationswärme mit Kali in Lösung ist für das erste Molekül KOH = + 14,08 Cal., für das zweite = + 13,80 Cal. Die eingedampfte Lösung giebt einen Syrup, der nur langsam trocknet und erst bei 150 bis 160° im Wasserstoffstrom trocken wird. Das wasserfreie Salz löst sich in Wasser unter Erwärmung (*pm* = 208 g in 8 Litern) = + 4,45 Cal. Die Bildungswärme des festen neutralen Salzes ist: $C_5H_8O_4$ fest + 2KOH fest = $C_5H_6O_4K_2$ fest + $2H_2O$ fest + 48,25 Cal. Die Bildungswärme des neutralen pyroweinsauren (methylbernsteinsauren) Kaliums ist + 45,18, die des normalglutarsauren + 44,23. Die Zahlen zeigen Analogie mit den Bildungswärmen der neutralen Kaliumsalze der drei Phtalsäuren:

Bildungswärme des festen neutralen Kaliumsalzes der

Aethylmalonsäure	Stellung	1 : 3	48,25
Methylbernsteinsäure	„	1 : 4	45,18
n-Glutarsäure	„	1 : 5	44,23
Orthophtalsäure	„	1 : 2	44,38
m-Phtalsäure	„	1 : 3	39,12
p-Phtalsäure	„	1 : 4	38,42

S.

G. Massol. Thermische Untersuchung der Normalpropylmalonsäure. Bildungswärme des festen Kaliumsalzes [2]). — Die Säure war, aus Aether krystallisirt, wasserfrei und schmolz bei 93,5°. Sie löst sich in Wasser unter Entbindung von + 3,16 Cal.

[1]) Compt. rend. 126, 1354—1355. — [2]) Daselbst 127, 1223—1224.

(*pm* = 146 g in 1 Liter). Mit dem ersten Molekül Kalihydrat in Lösung giebt sie + 13,92 Cal., mit dem zweiten + 13,86 Cal. Das neutrale Salz ist sehr zerfliefslich, es enthält, bei 135° getrocknet, noch 1 Mol. Wasser und läfst sich nur durch mehrtägiges Erhitzen im trockenen Wasserstoffstrom bei 150 bis 160° vollständig entwässern. Beim Auflösen giebt es + 6,60 Cal. (*p m* = 222 g in 8 Litern). Die Bildungswärme des trockenen Salzes aus den festen Bestandtheilen ist + 46,34 Cal. *S.*

G. Massol. Thermische Daten über Isoamylmalonsäure. Vergleichung mit ihrer Isomeren, der Korksäure [1]). — Die *Isoamylmalonsäure* war aus Aether krystallisirt; die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 98°. In Wasser lösen sie sich unter Wärmeabsorption: — 2,50 Cal. (*pm* = 174 g in 4 Litern). Die Lösung in einem Molekül Kalihydrat entwickelt + 13,90 Cal., mit dem zweiten Molekül KOH + 13,95. Das neutrale Salz enthält, bei 100° getrocknet, 1 Mol. Wasser. Die Alkalisalze der Isoamylmalonsäure sind wie die der homologen Säuren zerfliefslich und sehr schwer, nur durch mehrtägiges Erhitzen auf 130 bis 135° im trockenen Wasserstoffstrom trocken zu erhalten. Das entwässerte Kaliumsalz entwickelt beim Auflösen in Wasser + 6,44 Cal. (*pm* = 250 g in 8 Litern). Aus diesen Daten berechnet sich die Bildungswärme des festen neutralen Salzes aus fester Säure und Base zu + 46,69 Cal. (auch das gebildete Wasser fest angenommen). Korksäure [2]) hatte 44,76 Cal. ergeben. Allgemein entwickeln die normalen Säuren stets geringere Wärmemengen beim Neutralisiren als die nicht normalen. *S.*

F. Bordas, Joulin und von Raczkowski. Bestimmung der Bernsteinsäure bei Gegenwart von Weinsäure und Milchsäure [3]). — Man neutralisirt die diese drei Säuren enthaltende Lösung genau mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, notirt die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter, fügt eine concentrirte $AgNO_3$-Lösung hinzu, filtrirt und wäscht den entstandenen Niederschlag, bis ein Tropfen des Filtrats nicht mehr durch neutrales Kaliumchromat gefällt wird. Unter diesen Bedingungen bleibt nur das Silbersuccinat auf dem Filter, während das Silbertartrat vollständig durch die Waschwässer gelöst wird. Man behandelt den in einen Kolben gespülten Niederschlag mit zwei Tropfen einer neutralen Kaliumchromatlösung und mit soviel $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung, dafs der Niederschlag völlig weifs wird. Man titrirt dann mit $^1/_{10}$-Normal-

---

[1]) Compt. rend. 127, 526—527. — [2]) Massol, JB. f. 1897, S. 1263. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 417—418.

$AgNO_3$-Lösung den Ueberschufs der Kochsalzlösung zurück. Wenn man von der Zahl der Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-NaCl-Lösung die der $AgNO_3$-Lösung abzieht, so erhält man die zum Fällen der in der Flüssigkeit enthaltenen Bernsteinsäure erforderlich gewesene Silberlösung. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0059 Bernsteinsäure. Da sich die Weinsäure leicht im Filtrat bestimmen läfst, wird man aus der Differenz die Milchsäuremenge berechnen können. *Rh.*

W. Lossen. Zur Kenntnifs der zweifach gebromten Bernsteinsäuren. [Dritte Abhandlung] [1]). — Kekulé nimmt an, dafs die *Dibrombernsteinsäure* sich beim Kochen der wässerigen Lösung ihrer Salze, je nach der Natur der zur Zersetzung angewandten Base, in viererlei Weise zersetzen kann:

1. $C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = HBr + C_4H_5BrO_5$, Monobromäpfelsäure,
2. $C_4H_4Br_2O_4 = HBr + C_4H_3BrO_4$, Monobrommaleïnsäure,
3. $C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = 2HBr + C_4H_6O_6$, Weinsäure,
4. $C_4H_4Br_2O_4 = 2HBr + C_4H_2O_4$, (unbekannt).

Verfasser erhielt zum Theil andere Resultate: 1. Eine von Kekulé nicht beobachtete Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



$$C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = 2HBr + 2CO_2 + C_2H_4O,\ \text{Aldehyd.}$$

2. Ein wesentlicher Einflufs der Base auf den Verlauf der Zersetzung ist mit Bestimmtheit nicht nachzuweisen. 3. Die verschiedenen Zersetzungen verlaufen neben einander und hängen wesentlich von der Menge des Wassers ab, mit welchem die Salze gekocht werden. 4. Eine Zersetzung nach Gleichung 1, die zur *Monobromäpfelsäure* führte, konnte nicht beobachtet werden. 5. Die beim Kochen des Kalksalzes entstehende *Weinsäure* ist stets ein Gemenge von *Mesoweinsäure* und *Traubensäure.* Sie krystallisirt entgegen Kekulé's Angaben nicht mit 3 Mol. Wasser.

I. Ernst Reisch. Zersetzung neutraler Salze der zweifach gebromten Bernsteinsäure mit Wasser. Genaue und sehr eingehend beschriebene Untersuchungen führten zu folgenden Resultaten: 1. Die Natur der angewandten Base übt keinen wesentlichen Einflufs aus. 2. Die *Isodibrombernsteinsäure* zersetzt sich unter gleichen Bedingungen rascher als die *Dibrombernsteinsäure.* 3. Unter gleichen Umständen tritt aus der *Dibrombernsteinsäure* weniger Brom aus als aus der *Isodibrombernsteinsäure.* 4. Unter gleichen Umständen findet die nach der Gleichung $C_4H_2Br_2O_4Me_2 + H_2O = 2MeBr + 2CO_2 + C_2H_4O$ verlaufende Zersetzung bei der *Dibrombernsteinsäure* in geringerem Betrage statt als bei der *Isodi-*

[1]) Ann. Chem. 300, 1—42.

brombernsteinsäure. 5. Bei 20 facher Verdünnung wird aus *Dibrombernsteinsäure* die gleiche Menge, bei 100 facher Verdünnung mehr *Weinsäure* erhalten als aus *Isodibrombernsteinsäure.* Letztere liefert bei 20 facher Verdünnung nahezu dieselbe Menge wie bei 100 facher. 6. Aus *Dibrombernsteinsäure* entsteht vorwiegend *Mesoweinsäure*, aus *Isodibrombernsteinsäure* vorwiegend *Traubensäure.* 7. Bei beiden zweifach gebromten *Bernsteinsäuren* findet die Zersetzung im Sinne der zum *Aldehyd* führenden Gleichung bei 100 facher Verdünnung in stärkerem Maſse als bei 20 facher Verdünnung statt. Die Zersetzung im Sinne der zur *Brommaleïnsäure* führenden Gleichung verhält sich umgekehrt. 8. In der Kälte zersetzt sich freie oder neutralisirte *Dibrombernsteinsäure* langsamer als *Isodibrombernsteinsäure.* 9. Bei den Salzen der *Dibrombernsteinsäure* erfolgte der Bromaustritt um so langsamer, je verdünnter die Lösung war. Die isodibrombernsteinsauren Salze verhalten sich umgekehrt. 10. Zusatz von essigsaurem Kalk beschleunigte die Zersetzung. 11. Bei 200 facher Verdünnung tritt Brom rascher aus freier Dibrombernsteinsäure als aus ihrem Natriumsalz aus. 12. Unter denselben Bedingungen verhält sich Isodibrombernsteinsäure umgekehrt. — Nach Joh. Wislicenus entspricht die *Dibrombernsteinsäure* der *Traubensäure*, die *Isodibrombernsteinsäure* der *Mesoweinsäure.* Diese Anschauung stimmt mit den Versuchen *nicht* überein.

Erich Mendthal. Ueber die sogenannte Monobromäpfelsäure. Die von Kekulé durch Zersetzung der *Dibrombernsteinsäure* erhaltene und als *Monobromäpfelsäure* angesehene Substanz erwies sich als *Monobrommaleïnsäure.* Wenn auch der Umstand, daſs es nicht gelang, *Monobromäpfelsäure* zu erhalten, kein zwingender Beweis gegen die Existenz derselben ist, so kann diese doch jedenfalls als unerwiesen betrachtet werden.

W. Riebensahm. Beobachtungen über saures brommaleïnsaures Natron aus Dibrombernsteinsäure. Das *saure monobrommaleïnsaure Natrium* krystallisirt unter anscheinend fast gleichen Bedingungen bald wasserfrei, bald mit 1 Mol. Krystallwasser. Die beobachteten Formen scheinen mit den von Kekulé dem sauren, monobromäpfelsauren Natrium zugeschriebenen übereinzustimmen. Es gelang nicht, ein Salz zu erhalten, welches, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung dieser Substanz besaſs. *Kn.*

E. E. Blaise. Ueber die Darstellung und Esterificirung der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure [1]). — Mit Rücksicht auf

[1]) Compt. rend. 126, 753—755; Bull. soc. chim. [3] 19, 387—389.

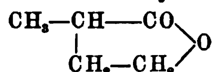
das eigenthümliche Verhalten der Camphersäure bei der Esterificirung untersuchte Verfasser vergleichend die *Esterificirung der Bernsteinsäure* und der *unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure*. Letztere war aus α-Bromisobuttersäureester und Natriummalonsäureester u. s. w. neben α-Methylglutarsäure gewonnen. Die Bildung der Methylglutarsäure wird darauf zurückgeführt, dafs Natriummalonsäureester den α-Brombuttersäureester in β-Methylacrylsäureester verwandelt, aus dem sich der der β-Methylglutarsäure entsprechende Tricarbonsäureester bildet. Durch Ausführung der Reaction in Xylollösung statt in alkoholischer wird die Ausbeute an Dimethylbernsteinsäure erheblich verbessert. Zur Esterificirung wurden die Säuren verschiedene Zeit mit 10 Thln. 1 Proc. Salzsäure enthaltendem absoluten Alkohol am Rückflufskühler gekocht, schnell gekühlt, Helianthin und Phtaleïn zugesetzt und durch Titration mit Natriumäthylatlösung bis zur Gelbfärbung die freie Salzsäure, dann bis zur Röthung des Phtaleïns die organische Acidität bestimmt. 5 g der Säuren ergaben hiernach:

Dauer der Reaction	Bernsteinsäure			Dimethylbernsteinsäure		
	Neutraler Ester	Saurer Ester	Freie Säure	Neutraler Ester	Saurer Ester	Freie Säure
10 Minuten . .	6,36	1,57	—	0,49	3,34	1,82
20 Minuten . .	6,59	0,99	—	1,27	3,68	0,98
30 Minuten . .	6,86	0,54	—	2,19	3,23	0,68

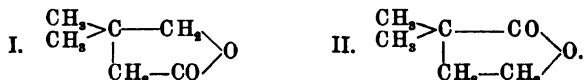
Diese Resultate zeigen: 1. Dafs die beiden Carboxyle der Bernsteinsäure nicht gleichzeitig esterificirt werden. Sie scheinen ihre Säurefunction gegenseitig zu verstärken; sobald das eine durch Esterbildung neutralisirt ist, wird das andere schwerer verestert. 2. Dafs in der unsymmetrischen Säure die beiden Säurefunctionen sehr ungleichen Werth haben, das tertiäre Carboxyl verestert sich viel schwerer als das primäre [1]). 3. Dafs man hiernach bestimmen kann, ob eine substituirte Bernsteinsäure symmetrisch oder unsymmetrisch ist; im ersteren Falle ist der Quotient $\frac{\text{saurer Ester}}{\text{neutraler Ester}}$ < 1, im letzten > 1. 4. Dafs es keine constante Beziehung giebt zwischen den in den verschiedenen Momenten der Reaction gebildeten Mengen des sauren und neutralen Esters. Durch zweistündiges Erhitzen mit 3 Proc. Salzsäure enthaltendem Alkohol wird die Bernsteinsäure zu 92 Proc., die Dimethylbernsteinsäure zu 86 Proc. esterificirt. *S.*

[1]) Wie ergiebt sich letzteres aus obigen Zahlen? [*S.*]

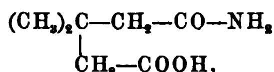
E. E. Blaise. Neue Synthese der Dimethyl-3,3-pentandisäure-1,5 [ββ-Dimethylglutarsäure] [1]). — Fr. Fichter und A. Herbrand [2]) haben durch Reduction von Brenzweinsäureanhydrid mit Natriumamalgam das Methylbutyrolacton



erhalten. Der Verfasser wendete dieselbe Reaction auf das Anhydrid der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure an, erhielt aber dabei das Lacton I. statt des erwarteten II.:



Es bildet eine farblose, süfslich riechende Flüssigkeit vom Siedep. 207 bis 210°. Die Constitution ergiebt sich daraus, dafs es (12 g) bei fünfstündigem Erhitzen mit (8 g) fein gepulvertem Cyankalium auf 275 bis 280° als einziges Product ein Nitril liefert, welches durch Einwirkung von Salzsäure in ein *Amid*,



übergeht, das durch Alkali in *ββ-Dimethylglutarsäure* [3]) übergeführt wird. Das Amid krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 146° schmelzen und bei 268° destilliren. Es ist in Aether und Benzol wenig löslich und wird durch Erhitzen mit Salzsäure nicht weiter verändert. Die Säure schmolz bei 101 bis 102°, gab ein bei 124° schmelzendes *Anhydrid* und dieses ein bei 134° schmelzendes *Anilid*. *S.*

E. E. Blaise. Synthese der symmetrischen Tetramethylglutarsäure [4]). — Reformatsky hat durch Einwirkung von Ameisensäureester auf 2 Mol. α-Brompropionsäureester in Gegenwart von Zink die symmetrische αα-Dimethyl-β-oxyglutarsäure erhalten. Verfasser hoffte, durch dieselbe Reaction bei Anwendung zweier verschiedener Halogenester zu unsymmetrischen Oxyglutarsäuren zu gelangen, z. B. vermittelst α-Bromisobuttersäureester und Bromessigsäureester zu unsymmetrischer Dimethyloxyglutarsäure. Die beiden Ester reagiren jedoch jeder für sich auf die Ameisensäure unter Bildung von *symmetrischer Tetramethyl-β-oxyglutarsäure* bezw. Trimesinsäure [wahrscheinlich entstanden aus vor-

---

[1]) Compt. rend. **126**, 1153—1155, 1234; Bull. soc. chim. [3] 19, 559—562. — [2]) JB. f. 1896, S. 687. — [3]) Goodwin u. Perkin, JB. f. 1894, S. 961; Auwers, JB. f. 1895, S. 1169. — [4]) Compt. rend. **126**, 1808—1810.

übergehend gebildetem Formylessigester [1])]. Der Ester der ersteren Säure ist in der bei 150 bis 160° siedenden Fraction des Reactionsproductes enthalten und kann auch direct erhalten werden, wenn man nur Bromisobuttersäureester (2 Mol.) auf Ameisensäureester (1 Mol.) einwirken läfst. Die durch Verseifung erhaltene Säure krystallisirt ziemlich schwierig aus einem Gemisch von Benzol und Essigester. Sie schmilzt bei 169 bis 170°. Mit Acetylchlorid liefert sie das *Anhydrid der acetylirten Säure*, welches aus einem Gemenge von Petroläther und Benzol leicht in Prismen vom Schmelzp. 90° krystallisirt. Dieses Anhydrid giebt mit Anilin ein *Anilid*, das aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 157° krystallisirt und beim Erhitzen in Wasser und ein bei 178° schmelzendes *Anil* zerfällt. Durch Kochen mit Wasser wird das Anhydrid in die bei 171° schmelzende, in Prismen krystallisirende *Acetoxytetramethylglutarsäure* verwandelt. Erhitzt man die β-Oxytetramethylglutarsäure mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 135°, so wird sie zu *symmetrischer Tetramethylglutarsäure* vom Schmelzp. 113° reducirt. *S.*

G. Massol. Thermische Untersuchung der Azelaïnsäure [2]). — Die Säure war durch Oxydation von Ricinusöl bereitet und sorgfältig von Sebacinsäure befreit. Sie schmolz bei 106,2°. Ihr *saures Kaliumsalz* ist in Wasser äufserst schwer löslich. Das neutrale Salz ist leicht löslich. Bei seiner Bildung in wässeriger Lösung entstehen + 18,60 Cal. Durch Eindampfen fest erhalten, enthält es 1 Mol. H_2O und entwickelt beim Auflösen + 1,87 Cal. (pm = 282 g in 8 Litern). Bei 115° wird es wasserfrei und entwickelt dann beim Auflösen + 4,91 Cal. (pm = 264 g in 8 Litern). Aus diesen Zahlen folgt als Bildungswärme des festen Salzes aus fester Säure und Base + 41,53 Cal. Sie ist also kleiner als die des korksauren (+ 44,76 Cal.) und sebacinsauren Salzes (+ 43,09), was dadurch erklärt wird, dafs sie keine normale Säure ist. *S.*

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

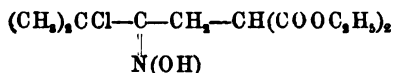
Gust. Komppa. Beitrag zur Kenntnifs des Methylenmalonsäureesters [3]). — Läfst man 1 Mol. Malonsäureester und 1 Mol. Formaldehyd mit Diäthylamin einige Tage stehen und destillirt das vom Wasser getrennte Oel im Vacuum, so erhält man aus

---

[1]) Vgl. Reformatski, J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 280; Chem. Centr. 69, II, 472. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 301—302. — [3]) Oefsigt af Finska Vet. Soc. Förhandl. 40; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1169.

der bei 140 bis 200° (25 mm) siedenden Fraction durch Umkrystallisiren aus Alkohol den *polymeren Methylenmalonsäureester* (Schmelzp. 155°), der mit der von Zelinsky[1]) aus Malonester, Methylenjodid und Natriumäthylat gewonnenen Verbindung identisch ist. Er ist amorph, leicht löslich in heifsem Alkohol, Chloroform und Benzol und zerfällt beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck bei 190 bis 220° in den *monomolekularen Ester*, der sich leicht wieder in die feste polymere Form umwandelt. Der monomolekulare Ester liefert mit Brom den *Dibrommethylenmalonsäureester* vom Siedep. 130 bis 140° bei 5 mm Druck. *Gthr.*

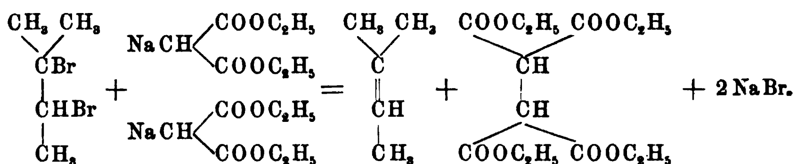
Wl. Ipatieff. Ueber die Einwirkung des Natriummalonesters auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ [2]). — Verfasser wandte diese von Perkin zur Schliefsung des Tetramethylenringes vorgeschlagene Reaction auf solche Dibromide an, die das Bromatom am tertiären Kohlenstoffatom gebunden haben. Nach den Untersuchungen des Verfassers [3]) erfolgt bei Einwirkung schwacher Agentien Abspaltung von Bromwasserstoff, so dafs nur ein Bromatom mit dem Natriummalonester in Reaction treten kann. Zu 13,4 g metallischen Natriums, die in 150 g absoluten Alkohols gelöst waren, wurde ein Gemisch von 65 g β-Dimethyltrimethylenbromid mit 88,7 g Malonester zugegeben und zwei Stunden am Rückflufskühler im Wasserbade erwärmt. Es entsteht der *Dimethylallylmalonsäureester*, eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 140 bis 141° bei 20 mm, die Permanganat sofort entfärbt. Verfasser deutet die Reaction folgendermafsen: $(CH_3)_2CBr-CH_2.CH_2Br - HBr = (CH_3)_2C=CH-CH_2Br$; $(CH_3)_2C=CH-CH_2Br + NaHC(COOC_2H_5)_2 = (CH_3)_2C=CH-CH_2-CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr$. Zur Bestimmung der Structur benutzte Verfasser die Bildung eines krystallinischen Productes mit den Eigenschaften eines Oxims bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Verbindungen mit dem Complex C=CH. Zu dem Zweck wurde der erhaltene Ester in Amylnitrit gelöst und bei Abkühlung mit rauchender Salzsäure versetzt. Es krystallisiren farblose, schiefe Prismen vom Schmelzp. 85 bis 87° aus, die die Oximreaction geben, und denen Verfasser die Structur



beilegt. Verfasser stellte aus dem Ester die *Dimethylallylmalonsäure* in Form gut ausgebildeter Prismen vom Schmelzp. 82,5 bis

[1]) Ber. 22, 3294; JB. f. 1889, S. 2604. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 391—400. — [3]) Daselbst, S. 292.

83,5° dar, die in Wasser, Aether und Benzol leicht löslich sind, dagegen unlöslich in Ligroin. Das Calcium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich. Das Silbersalz ist ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver. Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie unter Kohlensäureabspaltung in eine noch nicht studirte einbasische ungesättigte Säure über. — In gleicher Art erhielt Verfasser durch Vermischung von 20,1 g Natrium in 225 g absoluten Alkohols mit 97 g Trimethyläthylenbromid und 133 g Malonester nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 75°, die durch Analyse und andere Eigenschaften als *Acetylentetracarbonsäureester* erkannt wurden. Aufserdem wurde der bei der Reaction entweichende Kohlenwasserstoff vom Siedep. 37 bis 38° isolirt, welcher als *Trimethyläthylen* bestimmt wurde. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:



Durch Verseifung des Esters wurde die *Aethenyltricarbonsäure* erhalten, welche bei 152 bis 153° schmilzt, wobei CO_2 entweicht. Bei Einwirkung des Natriummalonesters auf Isobutylenbromid erhielt Verfasser dieselben Producte wie beim Trimethyläthylen. Somit entstehen bei Einwirkung des Natriummalonesters auf Dibromide, deren eines Bromatom am tertiären, das andere am primären oder secundären Kohlenstoffatom gelagert ist, — Olefine und Acetylentetracarbonsäureester. Die Versuche werden fortgesetzt. *Tit.*

Walter Beckh. Ueber einige Synthesen mit Chlorfumarsäureester [1]). — Wird Aethenyltricarbonsäureester, in 10 Thln. absolutem Alkohol gelöst, mit einem Aequivalent Natriumäthylat versetzt und Chlorfumarsäureester in dünnem Strahl zugegossen, nach Vollendung der Reaction der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen, so scheidet sich *Butenylpentacarbonsäureester* als Oel ab, während aus der wässerigen Lösung durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether *Ketopententetracarbonsäureester* gewonnen wird, der seine Entstehung einer weiteren Einwirkung des Natriumäthylats auf den ersten Ester verdankt (durch Abspaltung von 1 Mol. Alkohol) und

[1]) Ber. 31, 47—51.

auf diese Art auch direct dargestellt werden kann. Formel und Bildung beider Ester ergiebt sich aus den Gleichungen:

```
    (AeOCO)2CNa—CH2COOAe       (AeOCO)2C—CH2—COOAe
                                        |
1.  + AeOCO—CCl  COOAe     =   AeOCO—C  COOAe        + NaCl;
            \\  /                   \\  /
              CH                      CH
    (AeOCO)2C—CH2—COOAe        (AeOCO)2C—CH—COOAe
            |                          |    |
2.  AeOCO—C  COOAe         =   AeOCO—C  CO           + HOAe.
         \\  /                      \\  /
           CH                         CH
```

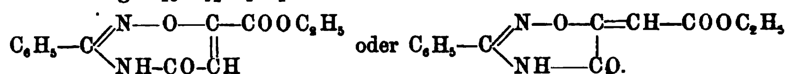
Der Butenylpentacarbonsäureester ist ein zähflüssiges Oel vom Siedep. 229 bis 231° (13 mm), dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Durch Verseifung mit der äquivalenten Menge Barytwasser und Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure giebt er nur wenig einer vierbasischen Säure *(Butenyltetracarbonsäure)*, die aus syrupdicker Lösung krystallinisch erstarrt und bei 173 bis 176° schmilzt. Der *Ketopententetracarbonsäureester (Tetrylontetracarbonsäureester)* giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv bordeauxrothe Färbung. Er hat stark saure Eigenschaften, löst sich schon in Natriumacetat. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbaryum und Bleiacetat weifse resp. gelbliche Fällungen. Die Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung entfärbt Brom momentan. *Amylenpentacarbonsäureester*, $C_{20}H_{30}O_{10}$, wird in analoger Weise aus Chlorfumarsäureester und Carboxyglutarsäureester [1]) gewonnen und bildet ein Oel vom Siedep. 240 bis 250° (15 mm). Durch Natriumäthylat wird er ebenfalls condensirt unter Bildung eines *Ketohexentetracarbonsäureesters*, $C_{18}H_{24}O_9$, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid tief indigoblau gefärbt wird. Die Constitutionsformeln der angeführten Substanzen sollen noch weiter bestätigt werden. *S.*

C. Wolf. Ueber die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime [2]). — Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung äquivalenter Mengen Natriumäthylat und Benzhydroximsäureamid unter Kühlung langsam mit 1 Mol. Chlorfumarsäureester, so scheidet sich sofort Kochsalz ab. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction neutral. Man destillirt den Alkohol ab, fügt Wasser zu und schüttelt mit Aether

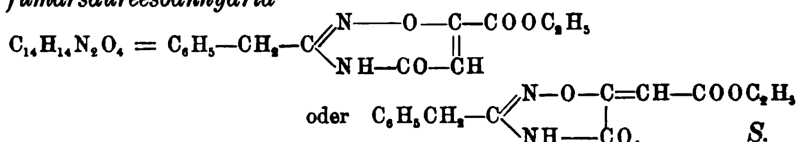
---

[1]) Zur Darstellung dieses Esters nach Emery (JB. f. 1891, S. 1732) wendet man statt des β-Brompropionsäureesters besser den leichter zugänglichen β-Jodpropionsäureester an. — [2]) Ber. 31, 2110—2112.

aus. Die ätherische Lösung enthält Benzenylamidoxim neben wenig Dibenzenylazoxim; man trennt sie mittelst Salzsäure, welche das Azoxim (Schmelzp. 110°) ungelöst läfst. Die wässerige Lösung enthält das Hauptproduct der Reaction als Natriumsalz und scheidet beim Ansäuern einen weifsen Niederschlag ab, aus dem durch Umkrystallisiren aus Weingeist lange, seidenglänzende, bei 154° schmelzende Nadeln erhalten werden. Die so erhaltene Verbindung $C_{13}H_{12}N_2O_4$ besitzt die Formel



Sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und addirt kein Brom. Ihre Lösung in Ammoniak giebt mit Silbernitrat ein bei etwa 94° schmelzendes *Silbersalz*, $C_{13}H_{11}N_2O_4Ag$, aus dem durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° der bei 104° schmelzende krystallinische *Methylester*, $C_{14}H_{14}N_2O_4$, entsteht. Durch Verseifung dieses Esters mit der berechneten Menge Normalnatronlauge wird die *Carbonsäure des Benzenylamidoximfumarsäureesoanhydrids* erhalten. Diese ist in Alkohol u. s. w. schwer, in verdünntem Alkali leicht löslich; die alkalische Lösung entfärbt Permanganat sofort. — Phenyläthenylamidoxim, nach Knudsen [1]) dargestellt, giebt mit Chlorfumarsäureester das bei 158° schmelzende *Phenyläthenylamidoximfumarsäureesoanhydrid*

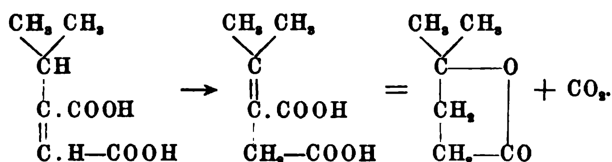


S.

W. Ssemenoff. Zur Frage über die Homologen der Mesacon-, Citracon- und Itaconsäure. [II. Mittheilung] [2]). — Die *Dimethylmesaconsäure* (Oxyisohexinsäure von Demarçay) wurde vom Verfasser nach der von ihm früher beschriebenen Methode [3]) durch Zersetzung des zweifach gebromten Isopropylacetessigesters mit alkoholischer Lauge gewonnen. Nach Zusatz des Bromids wird die Masse vier Stunden erhitzt und von Zeit zu Zeit Aetzkali bis zu bleibender alkalischer Reaction zugesetzt. Der Aethylester der Säure siedet bei 239 bis 240°. Die durch Verseifung desselben mit alkoholischem Alkali gewonnene Dimethylmesaconsäure $C_7H_{10}O_4$ schmilzt bei 186°. Das Calciumsalz krystallisirt in Prismen von der Zusammensetzung $C_7H_8O_4Ca + 2H_2O$. Das Silbersalz,

[1]) JB. f. 1885, S. 1137. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1003—1009. — [3]) Daselbst 23, 430.

$C_7H_8O_4Ag_2$, bildet rosettenförmig angeordnete schiefe Nadeln. — Beim achtstündigen Erhitzen im Einschlufsrohr auf 110° geht die Dimethylmesaconsäure vollauf in das *Dimethylcitraconsäureanhydrid*, $C_7H_8O_3$, über. Dasselbe destillirt bei 61 mm bei 138° und erstarrt bei Abkühlung zu langen, dünnen Tafeln vom Schmelzp. 5,25° und spec. Gew. $d_0^0 = 1{,}1425$. Dasselbe ist in heifsem Wasser löslich; durch Erwärmung seiner Lösung mit Carbonaten wurde das Calciumsalz $C_7H_8O_4Ca + H_2O$ in Form schöner Tafeln und das Baryumsalz $C_7H_8O_4Ba + 1^1/_2 H_2O$ in dünnen Fäden gewonnen. Das Silbersalz ist ein fein krystallinisches Pulver. — *Dimethylitaconsäure*, $C_7H_{10}O_4$, durch Erwärmung des Dimethylitaconsäureanhydrids mit 2 bis 3 Vol. Wasser im Einschlufsrohr auf 140° erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen Prismen, aus Aether in dünnen, langen Tafeln und schmilzt bei 154 bis 156°. Durch den Uebergang in Terebinsäure vom Schmelzp. 174 bis 175° und andere Reactionen wurde diese Säure mit der Tetraconsäure als identisch erkannt; nur hat letztere einen höheren Schmelzpunkt (161 bis 163°). — Wird die Reaction im Einschlufsrohr bei 190° ausgeführt, so läfst sich ein ölartiges, bei 205 bis 206° siedendes Product der Formel $C_6H_{10}O_2$ — *das Isocaprolacton* — isoliren. Seine Bildung aus der Dimethylcitraconsäure kann durch eine Isomerisation derselben zu Dimethylitaconsäure erklärt werden:

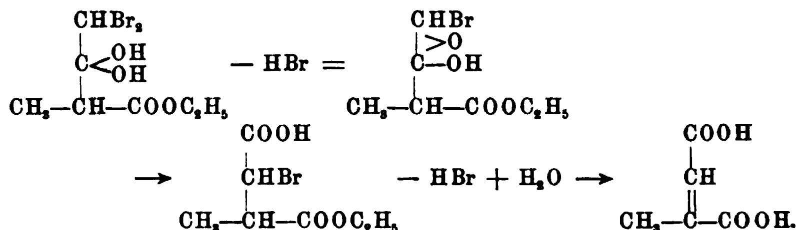


Verfasser führt zum Schlufs eine Beobachtung an, nach der alle drei dargestellten Säuren beim tagelangen Erwärmen mit 20 proc. Schwefelsäure bei 175° Isocaprolacton, aber mit anderen Stoffen stark verunreinigt, liefern. Diese Thatsache soll weiter untersucht werden. *Tit.*

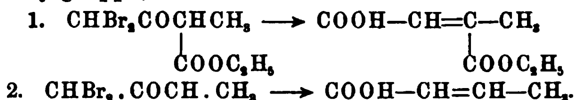
W. Ssemenoff. Zur Frage über den Mechanismus der Umwandlungen zweifach gebromter monosubstituirter Acetessigester in die Mesaconsäure und deren Homologe [1]). — Während die Identität der Oxytetrinsäure mit der Mesaconsäure nachgewiesen ist, bleibt die Frage nach dem Reactionsmechanismus noch offen. Verfasser verwirft die Erklärung von Cloez [2]), sowie die Ansicht

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1009—1030. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 3, 598; JB. f. 1890, S. 1694 ff.

Wolff's[1]), sondern bringt die Reaction in Analogie mit den Umwandlungen der asymmetrisch zweifach gechlorten Ketone unter dem Einflufs von Alkalien, die von Faworsky untersucht wurden[2]). Die Erklärung Faworsky's, auf die Reaction des *Dibrommethylacetessigesters* übertragen, würde durch folgendes Schema auszudrücken sein:



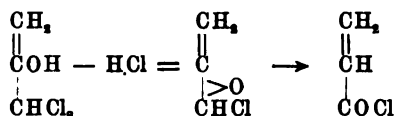
Als Zwischenproduct wird der durch Isomerisation entstandene saure α-Brompyroweinsäureester angenommen, der durch Bromwasserstoffentziehung und Verseifung in die Mesaconsäure übergehen soll. Um die Analogie der beiden Reihen von Reactionen zu beweisen, studirte Verfasser die Umwandlung des Dibrommethyläthylketons bei Einwirkung von Alkalien. Diese Verbindung unterscheidet sich von dem Dibrommethylacetessigester nur durch eine Carboxylgruppe, die an der Reaction nicht theilnimmt:



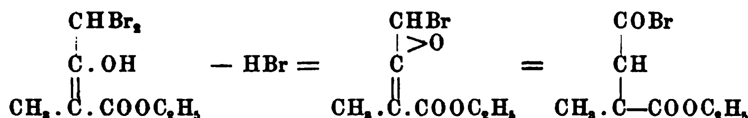
Zur Ausführung der Reaction wurde Methylacetessigester mit 2 Mol. Brom und mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäureentweichung aufhörte. Das ölige Product wurde von dem darin enthaltenen Bromäthyl befreit und bestand alsdann aus einem Gemisch von Di- und Tribrommethyläthylketon, welches mit 10 proc. Sodalösung behandelt wurde. Es gelang, daraus die *Isocrotonsäure* vom Siedep. 169 bis 172° zu isoliren, welche durch Erhitzung mit Schwefelsäure im Einschlufsrohr in die krystallinische Crotonsäure verwandelt wurde. Diese Reaction widerlegt das obige Schema Faworsky's; denn nach ihm sollte zunächst α-Bromisobuttersäure entstehen. Letztere geht aber nach Markownikoff[3]) bei Einwirkung von Alkalien in α-Oxybuttersäure über, die sehr beständig ist und bei 250° siedet. — Aehnlicher-

[1]) Ann. Chem. 260, 89; JB. f. 1890, S. 1587 ff. — [2]) Dissertation St. Petersburg; J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 8; JB. f. 1895, S. 1264 f. — [3]) Ann. Chem. 153, 243.

weise liefert das zweifach gechlorte Keton Faworsky's $C_6H_8Cl_2O$ mit Pottasche *Angelica-* und *α-Aethylacrylsäure.* Die nach dem Schema Faworsky's als Zwischenproduct entstehende α-Chlormethyläthylessigsäure würde aber nach Boecking[1]) in die entsprechende Oxysäure übergehen. — Somit wäre das obige Schema zu verwerfen. Eine gröſsere Wahrscheinlichkeit bietet ein anderes Schema von Faworsky, welches die von Nef gegebene Auffassung der Ketone und Ketosäuren als ungesättigte Alkohole und Alkoholsäuren adoptirt. Für das Dichloraceton lautet es:



Auf die Umwandlung des Dibrommethylacetessigesters angewandt:



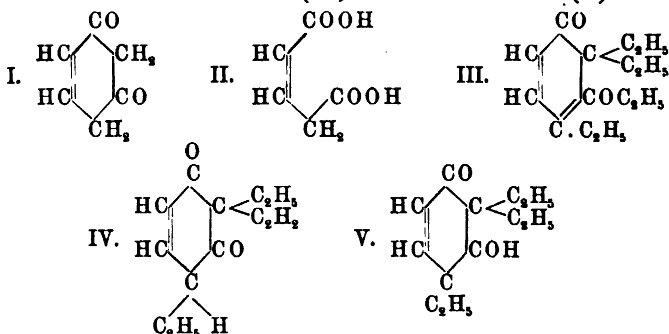
Bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge in nicht zu groſsem Ueberschuſs sollte sich nach dieser Auffassung neutraler Ester bilden. Derselbe wurde auch thatsächlich bei der Darstellung von Homologen der Mesaconsäure durch Destillation mit Wasserdampf isolirt. So wurde aus dem Isopropylacetessigester *Dimethylmesaconsäureester* erhalten, der bei 46 mm zwischen 149,5 und 151° überging; aus dem Dibrompropylacetessigester entstand *Aethylmesaconsäureester*, $C_{11}H_{18}O_4$, vom Siedep. 152,5 bis 154° bei 44 mm. — Auſser diesen Producten entstehen bei obiger Einwirkung flüchtige Säuren, unter denen sich auch ungesättigte befinden. Die Bildung derselben erklärt Verfasser durch Verseifung der Bromketone, die aus den Bromalkylessigsäureestern entstehen. — Schlieſslich seien noch die nicht krystallisirenden Gemische von Säuren erwähnt, die als Nebenproduct entstehen. Sie lassen sich durch Behandlung mit Wasser in zwei Antheile scheiden: der schwer lösliche war der oben erwähnte saure Ester der Dimethylmesaconsäure; der leicht lösliche ein Gemisch von Säuren, die nicht weiter charakterisirt werden konnten. — Zum Schluſs erwähnt Verfasser, daſs die Behandlung mit alkoholischem Kali und mit Pottasche, die im obigen Fall identisch wirken, bei dem Dibromacetbernsteinsäureester zu verschiedenen Producten führt.

---

[1]) Ann. Chem. **204**, 23; JB. f. 1880, S. 812.

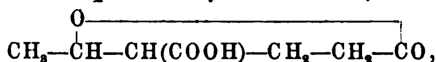
Mit Pottasche liefert derselbe nur eine Säure, wahrscheinlich Aconitsäure, mit alkoholischem Kali dagegen wenigstens vier Säuren: Fumarsäure, Aconitsäure, eine syrupöse Säure und als Hauptproduct eine dimorphe, in rhombischen und runden, flachen Prismen krystallisirende Säure vom Schmelzp. 185 bis 190°. *Tit.*

Ferdinand Henrich. Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radicale [1]). — *Glutaconsäureester*, $C_2H_5OCO-CH=CH-CH_2-COOC_2H_5$, reagirt beim Vermischen mit Jodmethyl und Natriummethylat heftig, indem successive *Mono-* und *Dimethylglutaconsäureester*, $C_2H_5OCO-CH=CH-CH(CH_3)CO_2C_2H_5$ resp. $C_2H_5CO_2-CH=CH-C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, entstehen. Die ungesättigte Gruppe $C_2H_5CO_2-CH=CH-$ wirkt also analog der Acetyl- oder Benzoylgruppe. Das Resorcin enthält in seiner secundären Formel (I) dieselbe Atomgruppirung wie Glutaconsäure (II). Thatsächlich erhielten Herzig und Zeisel [2]) ein Tetraäthylresorcin, dem sie aber die Formel (III) geben, weil es beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ein C_2H_5 abspaltet. Diese Formel läſst sich verstehen, wenn man eine Umlagerung des Triäthylresorcins aus der Keto- (IV) in die Enolform (V) annimmt.



Bei der Bildung des Diisonitrosoresorcins treten nach dem Verfasser die beiden Isonitrosogruppen wahrscheinlich an die Kohlenstoffatome der beiden CH_2-Gruppen (Formel I), weil diese zwischen je zwei negativen Gruppen stehen. *S.*

Fr. Fichter und August Eggert. Ueber die α-Aethylidenglutarsäure [3]). — Die *α-Aethylidenglutarsäure*, $CH_3-CH=C(COOH)-CH_2-CH_2-COOH$, entsteht bei der trockenen Destillation der mit ihr isomeren *δ-Caprolacton-γ-carbonsäure*,



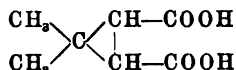
[1]) Ber. 31, 2103—2105. — [2]) JB. f. 1890, S. 1210. — [3]) Ber. 31, 1998—2001.

durch Umlagerung neben der früher[1]) beschriebenen γ-δ-Hexensäure, $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH$, sowie durch Erwärmen von *δ-Caprolacton-γ-carbonsäurediäthylester* (einem farblosen Oel vom Siedep. 165 bis 166° bei 13 bis 14 mm Druck) mit alkoholischem Natriumäthylat nach Roser und Fittig. Sie schmilzt bei 152°, löst sich leicht in Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem, kaum in Benzol, Chloroform, Petroläther. *Neutrales Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + H_2O$, feine, stark glänzende Nädelchen. *Saures Calciumsalz*, $(C_7H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$, äufserst feine, verwachsene Nädelchen. *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba$, glänzende Blättchen. *Silbersalz*, $C_7H_8O_4Ag_2$, weifs, amorph. Die Synthese der α-Aethylidenglutarsäure gelang nicht. Beim Destilliren, besser bei der Behandlung mit Acetylchlorid liefert sie ein *Anhydrid*, $C_7H_8O_3$, das aus Aether-Petroläther in Nadeln vom Schmelzp. 87° krystallisirt. Durch Natriumamalgam wird sie zu *α-Aethylglutarsäure*[2]) (Schmelzp. 60 bis 61) reducirt. Beim Auflösen in Eisessig-Bromwasserstoff addirt sie leicht Bromwasserstoff unter Bildung von *δ-Brom-α-äthylglutarsäure*, $CH_3-CHBr-CH(COOH)-CH_2-CH_2-COOH$, die aus Petroläther in halbkugeligen Aggregaten vom Schmelzp. 88 bis 89° krystallisirt. Kocht man dieselbe einige Stunden mit Wasser, so geht sie unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure in γ-δ-Hexensäure über, woraus im Hinblick auf die Angaben Fittig's[3]) über das Verhalten der HBr-Verbindungen der α-β ungesättigten Säuren auf die Constitution der Säure geschlossen wird. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff verbindet sich α-Aethylidenglutarsäure zur *γ-δ-Dibrom-α-äthylglutarsäure*, $C_7H_{10}Br_2O_4$, die aus Chloroform in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 157 bis 160° krystallisirt und beim Kochen mit Wasser unter Verlust von Kohlensäure und Bromwasserstoff γ-Brom-γ-δ-Hexensäure liefert. Beim Kochen mit Natronlauge wird α-Aethylidenglutarsäure in eine isomere, aus Benzol oder Chloroform in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 97 bis 98° krystallisirende Säure, wahrscheinlich *α-Vinylglutarsäure*, $CH_2=CH-CH(COOH)CH_2-CH_2-COOH$, umgewandelt, welche mit Bromwasserstoff dasselbe, mit Brom aber ein anderes Additionsproduct giebt als α-Aethylidenglutarsäure. *S.*

W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe. Synthese der Cis- und Trans-Caronsäure[4]). — Die Cis- und Trans-Modificationen der *Caronsäure* wurden von Baeyer[5]) bei der Oxydation des

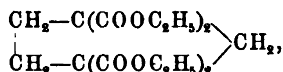
[1]) JB. f. 1896, S. 685. — [2]) Auwers und Titherley, JB. f. 1896, S. 786. — [3]) JB. f. 1894, S. 833 (erstes Referat). — [4]) Chem. News 77, 209. — [5]) JB. f. 1896, S. 1568.

Carons mit alkalischer Permanganatlösung erhalten und als *Dimethyltrimethylendicarbonsäuren*



angesehen. Verfasser haben durch eine Synthese beider Isomeren die Annahme Baeyer's bestätigt: Wird *ββ-Dimethylglutarsäureanhydrid* bromirt und das Product in Aethyl- oder Methylalkohol gegossen, so resultiren folgende Substanzen: *α-Brom-Dimethylglutarsäurediäthylester*, COOAe . CHBr . $C(CH_3)_2$. CH_2 . COOAe, farblose Flüssigkeit, Siedep. 180° (30 mm). — Dimethylester, Siedep. 155° (22 mm). — *α-Brom-Dimethylglutar-Aethylestersäure*, COOH . CHBr . $C(CH_3)_2$. CH_2 . COOAe (? Ref.), dickes Oel, Siedepunkt bei 240° (35 mm). — *αα-Dibrom-Dimethylglutarsäuredimethylester*, $COOCH_3$. CHBr . $C(CH_3)_2$. CHBr . $COOCH_3$, farblose, etwas klebrige Flüssigkeit, Siedep. 172° (22 mm). — Die Ester und Estersäuren der Monobromdimethylglutarsäure geben bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ein bei 180 bis 200° schmelzendes Säuregemisch, das die *Cis- und Trans-Caronsäure* enthält. — Die beiden Isomeren wurden nach dem Vorschlag Baeyer's auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ammoniumsalze in heifsem Alkohol getrennt. Das schwer lösliche Salz lieferte *Trans-Caronsäure*, glänzende Prismen aus Wasser, Schmelzp. 212°, bildet kein Anhydrid. Aus dem leicht löslichen Ammoniumsalz wurde *Cis-Caronsäure* erhalten, Platten vom Schmelzp. 174°, liefert ein bei 54 bis 56° schmelzendes *Anhydrid*. Diese Producte sind mit den von Baeyer dargestellten Caronsäuren identisch. *Kn.*

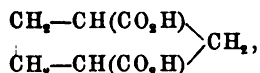
Karl Theodor Pospischill. Ueber die beiden stereoisomeren 1,3-Pentamethendicarbonsäuren [1]). — Butantetracarbonsäureester wird durch Erwärmen mit Natriumäthylat und Methylenjodid in verschlossenen Flaschen bei 100° in Pentamethentetracarbonsäureester,



übergeführt. Da der Ester sich nicht durch Destillation reinigen läfst, so wurde er direct verseift, die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung mit Bleinitrat gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterläfst, im Vacuum verdunstet, die freie *Cyklopentan-1-1-3-3-tetracarbonsäure* als weifse, sehr hygroskopische Krystallmasse, die nach entsprechen-

[1]) Ber. 31, 1950—1957.

der Reinigung bei 186 bis 188° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung schmilzt. Wird sie im Oelbade bei 160° bis zum ruhigen Fluſs erhitzt, so hinterbleibt Cyklopentan-1-3-dicarbonsäure als bräunliche, krystallinische, in den meisten Lösungsmitteln, auſser Petroläther, äuſserst leicht lösliche Masse, aus der durch Umkrystallisiren keine einheitlichen Substanzen zu gewinnen waren. Dagegen wird durch Kochen der Rohsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückfluſskühler und Fractioniren des Productes bei 90 mm Druck *das Anhydrid der Cyklopentan-cis-cis-1-3-Dicarbonsäure*,



rein erhalten. Es siedet bei 215 bis 218° (90 mm) und krystallisirt aus Aether (besser Essigester) in glasglänzenden Tafeln vom Schmelzp. 160 bis 161,5°. Die Krystalle bilden häufig Zwillinge (in der Schwalbenschwanzform des Gypses). In kaltem Wasser löst es sich äuſserst langsam, viel schneller bei 50°; aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich Krystallwarzen oder glänzende, flache Prismen der *cis-cis-Säure*, $C_5H_8(COOH)_2$, aus, die bei 120 bis 121,5° schmelzen, sich sehr leicht in Aceton, Aether, Alkohol und heiſsem Wasser, mäſsig in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, nicht in Petroläther lösen. Durch Erhitzen auf 180° oder höher (oberhalb 300° tritt Verkohlung ein) wird die Säure *nicht* in ihr Anhydrid verwandelt, sondern geht zum Theil in die stereoisomere cis-trans-Form über. Am besten erhitzt man sie mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180°. Das durch Abdampfen gewonnene und über Aetzkali gestandene Säuregemisch wird am besten durch Erwärmen mit 250 Thln. Tetrachlorkohlenstoff getrennt, welcher nur die cis-trans-Säure löst und sie beim Erkalten nahezu vollständig in kleinen, prismatischen Krystallen abscheidet. Die *Cyklopentan-cis-trans-1-3-dicarbonsäure* schmilzt bei 87 bis 88,5° und geht erst bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der cis-cis-Säure über. Bei beiden Säuren ändert sich das elektrische Leitungsvermögen mit der Verdünnung in normaler Weise. K ist bei der cis-Säure = 0,00536 [1]), bei der trans-Säure = 0,00504 [1]). — Die *Alkalisalze* beider Säuren sind undeutlich krystallisirte hygroskopische Massen, in Wasser und Alkohol äuſserst leicht löslich. Die *Silbersalze*, $C_7H_8O_4Ag_2$, sind dicke, amorphe, fast unlösliche Niederschläge, ebenso die *Bleisalze*. Von den *Calciumsalzen*, $C_7H_8O_4Ca + 2^1/_2\, H_2O$,

[1]) Im Durchschnitt. Bei beiden Säuren nimmt K mit steigender Verdünnung unverkennbar zu (*S.*).

dagegen bildet das der cis-Säure schöne, monokline, in 5 Thln. Wasser von 30° lösliche Tafeln, das der trans-Säure körnige Aggregate, die sich schon in 1 Thl. Wasser von 20° lösen. Die *Baryumsalze* sind in Wasser äufserst leicht löslich und bleiben gummiartig zurück; aus heifsem 40 proc. Weingeist, in dem das Salz der cis-Säure wesentlich schwerer löslich ist, werden sie in feinen Nadeln erhalten. *Der neutrale Methylester der cis-Säure* ist ein bei 138 bis 138,5° (25 mm) siedendes Oel. Mit Ammoniakgas gesättigt, scheidet er allmählich das *Diamid*, $C_5H_8(CONH_2)_2$, ab, das aus heifsem Wasser in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 224 bis 226° krystallisirt. Beim Schmelzen entsteht unter Ammoniakentwickelung das *Imid*, $C_5H_8(CO)_2NH$, das oberhalb 360° destillirt und aus heifsem Wasser in sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 154 bis 155° krystallisirt. Das *Dianilid*, $C_5H_8(CO.NHC_6H_5)_2$, durch Erhitzen des Anhydrids mit überschüssigem Anilin erhalten, krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 222 bis 224°. *S.*

G. Blanc. Constitution der Camphersäure [1]). — Verfasser suchte nachzuweisen, dafs weder die von Tiemann [2]) noch die von Bredt [3]) für die *Camphersäure* aufgestellte Constitutionsformel den Thatsachen entspricht, während die Bouveault'sche [4]) Formel für dieselbe alle bis jetzt bekannten Thatsachen zum Ausdruck bringt. *Wt.*

G. Blanc. Ueber die Camphersäure [5]). — Zur Bestätigung der von Bouveault [6]) aufgestellten Constitutionsformeln des *Camphers* und der *Camphersäure* unternahm Verfasser eine Untersuchung der Oxydationsproducte der zuerst von Königs und Hörlin [7]) gewonnenen und später auch von ihm [8]) dargestellten *Isolauronolsäure*, $C_9H_{14}O_2$, welche aus der Camphersäure durch Abspaltung einer Carbonylgruppe und eines Moleküls Wasser entsteht und eine α,β-ungesättigte Säure darstellt, während die Camphersäure eine cyklische zweibasische Säure der Bernsteinsäurereihe ist. Bei der Oxydation der *Isolauronolsäure* unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat in 4 proc. Lösung und unter gleichzeitiger Neutralisation mit 13 proc. Schwefelsäure entsteht

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 285—294. — [2]) Ber. 28, 1079; 29, 3006; 30, 242, 321, 404; JB. f. 1895, S. 1054, 1198, 2034, 2043; f. 1896, S. 190 ff.; f. 1897, S. 2242—2251. — [3]) Ber. 26, 3047; JB. f. 1894, S. 1721 ff. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 990; JB. f. 1897, S. 2252 f. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 19, 277—285. — [6]) Daselbst [3] 17, 990; JB. f. 1897, S. 2252 f. — [7]) Ber. 26, 814; JB. f. 1893, S. 809 ff. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1191; JB. f. 1896, S. 198.

die zuerst von Königs und Meyer[1]) beschriebene *Isolauronsäure*, $C_9H_{12}O_3$, welche aus Wasser in grofsen, schwach gelblich gefärbten, bei 132° schmelzenden und unter 17 mm Druck bei 270° ohne Zersetzung siedenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Die Bildung der Isolauronsäure hier ist sehr merkwürdig, da bei der Oxydation der Isolauronolsäure mit Kaliumpermanganat bei niederer Temperatur nach der Wagnerschen Regel zu erwarten war, dafs eine Säure $C_9H_{16}O_4$ oder aus dieser durch Wasserabspaltung eine Säure $C_9H_{14}O_3$ entstehen würde, welche beide Säuren aber nicht isolirt werden konnten. Die Isolauronolsäure enthält keine doppelte Bindung, da sie sich nicht mit Brom verbindet und sich auch nur schwer oxydiren läfst. Bei der Oxydation der Isolauronolsäure mit Kaliumpermanganat bei höherer Temperatur erhält man anstatt der Isolauronsäure eine ölige, in Wasser sehr leicht lösliche, unter 17 mm Druck gegen 260° siedende Säure, deren Natur noch nicht festgestellt ist. Auch die Untersuchung der bei der Oxydation der Isolauronolsäure mit Chromsäure entstehenden Producte ist vom Verfasser noch nicht abgeschlossen. Dagegen ergab es sich, dafs bei der Oxydation der Isolauronolsäure mit Salpetersäure eine bei 84 bis 85° schmelzende *Säure* $C_7H_{12}O_4$ entsteht, die durch ihr bei 38 bis 39° schmelzendes und bei 265° siedendes Anhydrid, durch das bei 148° schmelzende Anilid und das bei 121° schmelzende Imid als die von Béhal[2]) und auch von Tiemann[3]) gewonnene *αα-Dimethylglutarsäure*, $COOH-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-COOH$, identificirt wurde. *Wt.*

G. Blanc. Ueber die Constitution der Isolauronolsäure und der Camphersäure[4]). — Nachdem Verfasser[5]) schon früher darauf hingewiesen, dafs die Bildung der αα-Dimethylglutarsäure bei der Oxydation der *Isolauronolsäure* mit Salpetersäure in entscheidender Weise zu Gunsten der Bouveault'schen[6]) Camphersäureformel spricht, erhielt er bei der Oxydation der *Isolauronolsäure* mit Chromsäure Resultate, aus welchen direct die Constitution dieser Säure abgeleitet werden konnte. Er erhielt bei der Oxydation von 15 g gefällter, in 100 g Wasser aufgeschlemmter Isolauronolsäure mit einem Gemisch von 35 g Chromsäure, 50 g Schwefelsäure und 100 g Wasser unter Entwickelung von Kohlensäure und von Spuren von Aceton eine in sehr schönen, in

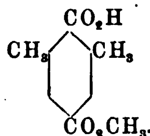
[1]) Ber. 27, 3467; JB. f. 1894, S. 1041. — [2]) Compt. rend. 120, 1167; JB. f. 1895, S. 1059 ff. — [3]) Ber. 28, 2166; JB. f. 1895, S. 1054. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 533—537. — [5]) Daselbst, S. 277; siehe diesen JB., S. 1080 f. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 17, 990; JB. f. 1897, S. 2252 f.

Wasser sehr leicht löslichen, bei 48° schmelzenden Prismen krystallisirende *Ketonsäure*, $C_8H_{14}O_3$, welche bei ihrer Oxydation in alkalischer Lösung in die $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure überging, die auch aus der Isolauronolsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure erhalten wurde. Hiernach ist die Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$ identisch mit der von Tiemann[1]) bei der Oxydation der β-Campholensäure, des Campherisophorons, der Campholenoxydsäure erhaltenen *Dimethylhexanonsäure*, woraus folgt, dafs die Isolauronolsäure als *Dimethyl-1,1-methyl-2-cyklopenten-*Δ_2*-methylsäure* aufzufassen ist. Da nun die inactive Isolauronolsäure sich von der activen Camphersäure ableitet, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so folgt daraus mit Sicherheit, dafs die doppelte Bindung in der Isolauronolsäure die beiden in der Camphersäure präexistirenden asymmetrischen Kohlenstoffatome an einander kettet. Die Camphersäure mufs demnach die der Bouveault'schen Formel entsprechende Constitution besitzen. Wie man von der Camphersäure zur Isolauronolsäure gelangt, kann man von dieser auch wieder auf verschiedenen Wegen zur Camphersäure kommen. *Wt.*

William A. Noyes. Camphersäure. Fünfte Abhandlung. Synthese der benachbarten Xylylsäure[2]). — Der Verfasser hatte in der letzten Abhandlung zusammen mit E. B. Harris[3]) ein Keton beschrieben, das durch einfache Reactionen aus *cis-Campholytsäure* [*Isolauronolsäure* von Koenigs und Hörlin[4])] bereitet war. Der für das zugehörige Oxim angegebene Schmelzp. 112 bis 113° beruhte auf einem Fehler des Thermometers, der wirkliche Schmelzp. ist 104°. Die vermuthete Identität des Ketons mit dem *Dimethyl-(1,3)-cyklohexanon-(2)* von Kipping[5]) und Zelinsky[6]), dessen Oxim, wenn rein, bei 118 bis 119° schmilzt, würde somit wegfallen, wenn Zelinsky den Schmelzpunkt des Oxims nicht anfänglich zu 104 bis 105° angegeben und Kipping Beweise für die Existenz einer niedrig schmelzenden stereoisomeren Form des Oxims erhalten hätte. Es ist daher immer möglich, das cis-Campholytsäure eine Δ^1-*Tetrahydroxylsäure*, $C_6H_7(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{2}{C}OOH)$, ist, und die Synthese der letzteren schien daher wünschenswerth. Zu diesem Zweck war zunächst die Synthese der *benach-*

[1]) Ber. 30, 242, 403; JB. f. 1897, S. 2242—2251. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 789—814. — [3]) JB. f. 1896, S. 198; f. 1897, S. 1268. — [4]) JB. f. 1893, S. 809 ff.; Ber. 26, 814. — [5]) JB. f. 1895, S. 1929; Chem. News **75**, 44. — [6]) JB. f. 1897, S. 1726.

barten Xylylsäure $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(CO\overset{2}{O}H)$, erforderlich. Dieses Ziel ist in vorliegender Arbeit nach vielerlei vergeblichen Versuchen [1]) auf folgendem Wege erreicht worden. *Mesitylen*, über dessen vortheilhafte *Darstellung* detaillirte Angaben gemacht werden, wurde nach der Methode von V. Meyer und Molz [2]) in Acetomesitylen übergeführt. Dieses wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat bei 40 bis 45° zunächst in Mesitylglyoxylsäure, $C_6H_2(CH_3)_3COCO_2H$, übergeführt. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und weiter erwärmt, wobei die Glyoxylsäure unter Reduction des abgeschiedenen Mangansuperoxyds zu Trimethylbenzoësäure, $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$, oxydirt wird. Nun wird abermals alkalisch gemacht und mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt, wodurch etwa gleiche Mengen *Dimethylterephtalsäure* und *Dimethylphtalsäure* erhalten werden. Die Eigenschaften der ersteren stimmten mit der Beschreibung von Jannasch und Weiler [3]), jedoch nicht mit der von Claus [4]) überein; sie scheidet sich bei der Fällung als sehr voluminöser, amorpher Niederschlag aus, sehr schwer löslich in heifsem oder kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in Alkohol. Dimethylphtalsäure ist in Wasser mäfsig, in Aether schwer löslich; sie geht, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, in ihr *Anhydrid*, $C_6H_2(CH_3)_2(CO)_2O$, über, das aus Ligroin in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 116° krystallisirt. *Saurer Dimethylterephtalsäuremethylester* wird aus der Säure durch Alkohol und Salzsäuregas erhalten und hat wegen der sterischen Hinderung der anderen Carboxylgruppe wahrscheinlich die nachstehende Formel.



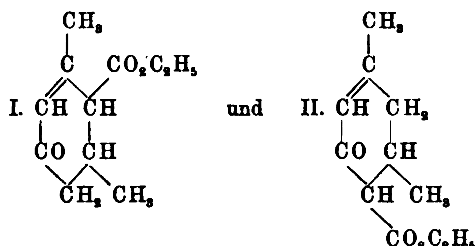
Er krystallisirt aus Wasser in feinen, wolligen Nadeln, aus Alkohol in stärkeren und schmilzt bei 189 bis 190°. Durch längere Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Ester wird die *Dimethylterephtalaminsäure*, $C_6H_2(\overset{1,3}{C}H_3)_2(C\overset{2}{O}_2H)CO\overset{5}{N}H_2$, erhalten, die aus Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 246° krystallisirt, und aus dieser durch Natriumhypobromit *Dimethylaminobenzoësäure*, $C_6H_2(\overset{1,3}{C}H_3)_2(C\overset{2}{O}_2H)\overset{5}{N}H_2$. Diese krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei 194 bis 195° unter Zersetzung

[1]) Siehe weiter unten. — [2]) JB. f. 1897, S. 2050. — [3]) JB. f. 1895, S. 1882; Ber. **28**, 534. — [4]) JB. f. 1890, S. 1318 ff.

schmelzen und sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Auch ihr salzsaures Salz ist schwer löslich; wird diese Lösung zur Trockne verdampft, so hinterbleibt wesentlich *symmetrisches Xylidin* (Schmelzpunkt des Acetylderivates 139°). Die Aminosäure wurde nach der Methode von Wächter[1]) in Dimethyljodbenzoësäure und diese durch Erwärmen mit (10 proc.) Ammoniak und Zinkstaub in *benachbarte Dimethylbenzoësäure*, $C_6H_3(\overset{1,3}{C}H_3)_2\overset{2}{C}O_2H$, übergeführt. Letztere krystallisirt aus Ligroin in weißen Nadeln vom Schmelzp. 116°. Sie ist in Wasser leichter löslich, als ihre Isomeren, leicht in Aether, ziemlich schwer in kaltem Ligroin. Mit Wasserdampf ist sie etwas flüchtig. — Von den übrigen Versuchen zur Gewinnung derselben Xylylsäure sei Folgendes angeführt. Das *Nitril* der Säure ist (ebenso wie die Säure) in unreinem Zustande schon von Jacobsen[2]) erhalten worden. Zu seiner Gewinnung ist *2-Metaxylidin*, $C_6H_3(\overset{1,3}{C}H_3)_2(\overset{2}{N}H_2)$, erforderlich; dieses wurde erhalten durch Nitriren von m-Xylol, Reduction des Dinitroproductes mit Schwefelammonium, Trennung der beiden so entstehenden Nitroxylidine mittelst Ligroin, Reinigung des 2-Nitroxylidins durch Krystallisation seines salzsauren Salzes, Eliminirung der Aminogruppe und Reduction des so erhaltenen 2-Nitroxylols mit Zinn und Salzsäure. Am leichtesten kann 2-Xylidin aus käuflichem Xylidin durch einen näher beschriebenen Trennungsproceſs gewonnen werden, allerdings nur in sehr geringer Menge (12,6 g der Acetverbindung aus 600 g Handelsxylidin). Es wurde mittelst der Sandmeyer'schen Reaction in das gesuchte Nitril verwandelt, das aus Ligroin in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 89° krystallisirt und sich leicht in Alkohol, Aether und warmem Ligroin, schwer in kaltem löst. Es ist sublimirbar. Es gelang auf keine Weise (die Methode von Bouveault-Sudborough wurde nicht versucht), das Nitril in die entsprechende Säure überzuführen. — Zur Darstellung von *Dimethyl-(1,3)-cyklohexanon-(2)* wurde zunächst *αα-Dimethylpimelinsäure* bereitet durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Methylmalonsäureester. Als Zwischenproduct entsteht hierbei *Dimethylpentantetracarbonsäure*, $CH_2\!<\!\begin{array}{l}CH_2\!-\!C(CH_3)(COOH)_2\\CH_2\!-\!C(CH_3)(COOH)_2\end{array}$, die im Gegensatz zu den vorhandenen Angaben[3]) in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und aus heiſsem Wasser krystallisirt

[1]) JB. f. 1893, S. 1271. — [2]) JB. f. 1878, S. 850. — [3]) Perkin und Prentice, JB. f. 1891, S. 1780.

erhalten wird. Sie schmilzt, schnell erhitzt, bei 210 bis 211° unter Zersetzung. Das aus der Dimethylpimelinsäure durch Destillation mit überschüssigem Kalk erhaltene Dimethylcyklohexanon konnte auf keine Art in das Nitril der Hexahydroxylylsäure oder diese Säure selbst verwandelt werden. Knoevenagel[1]) hat durch Erhitzen von Aethylidendiacetessigester mit Wasser auf 140 bis 150° ein Product erhalten, das er zuerst als ein Gemenge von



später als ein Gemenge der Enol- und Ketonform von II ansah. Verfasser ist der Meinung, dafs es auch beide Formen von I, zum mindesten die in kalter verdünnter Natronlauge unlösliche Ketonform von I enthalte. Durch Einwirkung von Brom in Chloroform auf dieses Product entsteht *1,3-Dimethyl-5-oxy-2-benzoësäure*, $C_6H_2(\overset{1,3}{C}H_3)_2(\overset{5}{O}H)C\overset{2}{O}OH$, nebst ihrem *Aethylester*, welche durch Aether getrennt werden. Die erstere ist ein weifses Pulver vom Schmelzp. 253 bis 254°, schwer löslich in Wasser, Aether, leichter in Alkohol, sie giebt mit Eisenchlorid nur eine schwache Gelbfärbung. Der Ester krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, aus Wasser in Nadeln, giebt mit Eisenchlorid Gelbfärbung, löst sich in Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Es gelang nicht, ihn zu verseifen. Der Versuch, die Säure durch Alkohol und Natrium in eine Hydrosäure überzuführen, gab kein befriedigendes Resultat. — Durch Bromiren von asymmetrischem Acetxylidid wurde das Bromxylidin von Genz[2]) erhalten (Schmelzp. 96 bis 97°). Durch Eintropfen einer salzsauren Lösung des entsprechenden Hydrazins[3]) in siedende Kupfersulfatlösung wurde statt des erwarteten Bromxylols *Chlorbrommetaxylol*, wahrscheinlich $C_6H_2(\overset{1,3}{C}H_3)_2\overset{4}{Cl}\overset{2}{Br}$, gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen. Schmelzp. 68°, Siedep. 244°. Mit Wasserdampf flüchtig. Das Bromxylidin wurde von der NH_2-Gruppe befreit, und das so

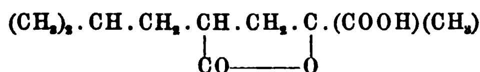
---

1) JB. f. 1897, S. 1733. — 2) JB. f. 1870, S. 769. — 3) Nach H. Erdmann, Organ. Präparate, S. 71.

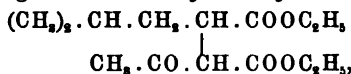
erhaltene, in CS_2 gelöste Bromxylol gab mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid ein bei 275 bis 278° siedendes *Acetylderivat*, das in starker Kälte erstarrte und bei 33° schmolz. Aus dem Verhalten anderer Bromxylole gegen dasselbe Reagens wird gefolgert, daſs das vorstehende das 2-Brommetaxylol ist. Da jedoch für die beabsichtigte Synthese symmetrisches Bromxylol erforderlich war, so wurde dieses aus asymmetrischem Acetxylidid dargestellt. Die Nitrirung des letzteren, die Verseifung der zugleich entstandenen isomeren (5- und 6-) Nitroacetxylidide, die Trennung der beiden Nitroxylidine durch ihren Löslichkeitsunterschied, die Eliminirung der NH_2-Gruppe aus dem 5-Nitroxylidin und die Reduction des so erhaltenen 5-Nitroxylols zum 5-Xylidin oder symmetrischen Xylidin werden genau beschrieben. Das Xylidin wurde dann nach Sandmeyer in 5-Bromxylol umgewandelt. Dieses Bromxylol wird durch dreiviertelstündiges Kochen mit gleichen Theilen Aluminiumchlorid, Acetylchlorid und (5 Thln.) Schwefelkohlenstoff in *4-Aceto-5-brom-1,3-xylol*, ein bei 272 bis 276° siedendes Oel, verwandelt. Kaliumpermanganat führt in alkalischer Lösung dieses Keton in *Bromxylylglyoxylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_2BrCO-COOH$, in saurer Lösung in *Bromxylylsäure*, $C_6H_2(\overset{1,3}{CH_3})_2\overset{5}{Br}\overset{4}{COOH}$, über. Diese krystallisirt aus Alkohol in langen, sehr dünnen Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 184° und wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak zu *unsymmetrischer Xylylsäure*, $C_6H_3(\overset{1,3}{CH_3})_2\overset{4}{COOH}$, reducirt. Wegen der schlechten Ausbeute an Bromxylol wurde ein anderer Theil des symmetrischen Xylidins in *symmetrisches Jodxylol*, ein Oel vom Siedep. 234 bis 235° (117° bei 27 mm Druck), übergeführt. Mit Hülfe von Aluminium- und Acetylchlorid wird daraus *Acetojodxylol*, $C_6H_2(\overset{1,3}{CH_3})_2(\overset{4}{CO}CH_3)\overset{5}{J}$, gewonnen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 295 bis 298° (171° bei 25 mm) und wird durch eine eiskalte alkalische Lösung von Kaliumpermanganat zu der ölförmigen *Jodxylylglyoxylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_2JCOCO_2H$, oxydirt. Das *Baryumsalz* derselben, $(C_{10}H_8JO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$, krystallisirt aus der heiſsen Lösung und ist selbst in heiſsem Wasser schwer löslich. Bei der Oxydation desselben Ketons durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht neben zwei Jodxylylsäuren eine zweibasische Säure, welche vermittelst ihres Baryumsalzes, $C_6H_2(CH_3)J(CO_2)_2Ba + 6H_2O$, abgeschieden werden kann. Dasselbe ist in kaltem Wasser mäſsig, in heiſsem leicht löslich. Die daraus abgeschiedene Säure, welche

Verfasser wegen der Uebereinstimmung des Schmelzpunktes (328 bis 330°) der aus ihr durch Zinkstaub und Ammoniak erhaltenen Säure[1]) mit dem Schmelzpunkt (330 bis 335°) einer durch Oxydation der Xylylsäure $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)C\overset{4}{O}OH$ mit Permanganat erhaltenen Dicarbonsäure *Jodmethylterephtalsäure* nennt, aber mit der Formel $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}O_2H)\overset{5}{J}(\overset{3}{C}O_2H)$ versieht, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 298°. Die in der Mutterlauge des Baryumsalzes enthaltenen Jodxylylsäuren wurden durch Fällung mit Kupfernitrat von einander getrennt. Die aus dem *Niederschlage* isolirte *Jodxylylsäure*, $C_6H_2(\overset{1,3}{C}H_3)_2(\overset{4}{C}O_2H)\overset{5?}{J}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, körnigen Krystallen vom Schmelzp. 196 bis 197°, ist in heifsem Wasser sehr schwer, in kaltem kaum löslich. Durch Zinkstaub und Ammoniak wird sie in *1, 3, 4-Xylylsäure* (Schmelzp. 126°) verwandelt. Ihr *Baryumsalz* ist in Wasser sehr leicht, das *Kupfersalz*, $(C_9H_8JO_2)_2Cu + nH_2O$, sehr schwer löslich. Das *Filtrat* vom Kupferniederschlag giebt beim Ansäuern eine isomere *Jodxylylsäure*, die durch Entjodung ebenfalls in 1,3,4-Xylylsäure übergeführt wird. Sie schmilzt bei 172 bis 173° und ist in heifsem Wasser viel leichter löslich als die erste. Ihr *Baryumsalz*, $(C_9H_8JO_2)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen Nadeln. *S.*

William Henry Bentley und William Henry Perkin jun. Versuche zur Synthese von Camphersäure[2]). — Versuche, aus der *Isobutylmethylhydroxyglutarsäure*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(COOH).CH_2.C(OH)(COOH).(CH_3)$, Wasser abzuspalten, führten meist zu der Lactonsäure:


$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.CH_2.C.(COOH)(CH_3)$ mit CO——O-Brücke

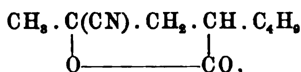
oder einem ihrer Derivate. — *Bromisobutylessigsäureäthylester*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr.COOC_2H_5$, Oel, Siedep.$_{17}$ 100 bis 103°, giebt mit Natriumacetessigester den *Acetylisobutylbernsteinsäureäthylester*,


$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.COOC_2H_5$
$CH_3.CO.CH.COOC_2H_5$,

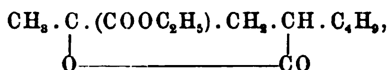
farbloses Oel, Siedep.$_{25}$ 160°, welches bei der Hydrolyse durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure in *Isobutylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.(COOH).CH_2.COOH$, Schmelzp. 109, übergeht.

[1]) Das Zinksalz derselben ist in kaltem Wasser leichter löslich, als in warmem. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 45—67.

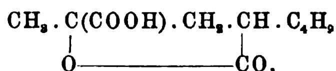
Bei Anwendung concentrirter Salzsäure entsteht dagegen *Isobutyllävulinsäure*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.(COOH).CH_2.CO.CH_3$, farbloses Oel, Siedep.$_{30}$ 190°, welches ein Semicarbazon vom Schmelzp. 192° bildet und durch Brom und Alkali zu *Isobutylbernsteinsäure* oxydirt wird. *Isobutyllävulinsäure* vereinigt sich leicht mit Cyanwasserstoff unter Bildung von *Isobutylhydroxycyanvaleriansäure*, $(CH_3).C.(OH)(CN).CH_2.CH.(C_4H_9).COOH + H_2O$, Nadeln, Schmelzp. 95 bis 96°. Geht bei der Destillation in das entsprechende Lacton,



Schmelzp. 53°, über. Bei der Sättigung einer alkoholischen Lösung der Isobutylhydroxycyanvaleriansäure mit Chlorwasserstoff erfolgt Hydrolyse unter Bildung des *Isobutylmethylhydroxyglutarsäureäthylesters*, $CH_3.C(OH).(COOC_2H_5).CH_2.CH.(C_4H_9).COO.C_2H_5$, der bei der Destillation Aethylalkohol verliert unter Bildung des Aethylesters des Lactons



Oel, Siedep.$_{17}$ 168°. Das Lacton wird durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in *Isobutylmethylhydroxyglutarsäure*, $CH_3.C.(OH).(COOH).CH_2.CH.(C_4H_9).COOH$, verwandelt, Krystalle, die bei 134° unter Wasserabspaltung und Bildung des Lactons



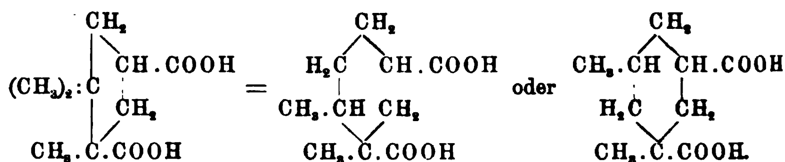
Schmelzp. 80°, schmelzen. *Kn.*

Arthur William Crossley und William Henry Perkin jun. Zersetzung der Camphersäure durch Schmelzen mit Kali oder Natron [1]). — Die Kalischmelze der *Camphersäure* liefert zum Theil andere Reactionsproducte als die Natronschmelze. *Producte der Kalischmelze*: 1. Flüchtige Säuren (durch fractionirte Destillation getrennt): *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Isobuttersäure*, *Isovaleriansäure*, *Methylisopropylessigsäure*, $(CH_3)_2.CH.CH.(CH_3).COOH$, Siedep. 189 bis 191°, identisch mit der von Perkin [2]) dargestellten α-$\beta\beta$-Trimethylpropionsäure. — Derivate dieser Säure: Silbersalz, $C_5H_{11}.COOAg$, amorph; Anilid, $C_5H_{11}.CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 75°; p-Toluidid, $C_5H_{11}.CO.NH.C_7H_7$, Schmelzp. 103 bis 104°. — Säure

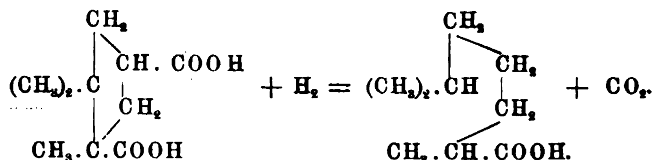
[1]) Chem. Soc. J. 73, 1—44. — [2]) JB. f. 1896, S. 715.

$C_6H_{13}.COOH$, Siedep. 209 bis 210°, [*Dimethyläthylpropionsäure*, $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$?], farbloses Oel, bildet weifses, käsiges Silbersalz und ein Anilid vom Schmelzp. 105°. — Säure $C_7H_{15}.COOH$, [*Methylisopropylbuttersäure*, $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH$?], Siedep. 230 bis 232°, bildet bei der Oxydation *Bernsteinsäure* und *α-Methylglutarsäure*. — Säure $C_8H_{17}.COOH$ [$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$?], Siedep. 240 bis 242°. — 2. Nicht flüchtige Säuren: *Isopropylbernsteinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, Schmelzp. 115 bis 116°, wurde in Form ihres Anhydrides, Siedep. 164°, erhalten. — *Dihydrocamphersäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, Schmelzp. 105 bis 106°, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Benzol, Essigäther, Chloroform und Ligroin, krystallisirt aus verdünnter Ameisensäure in nierenförmigen Gebilden, optisch inactiv, $K = 0{,}00415$. Bildet ein amorphes Silbersalz, $C_8H_{16}(COOAg)_2$. Anhydrid, $C_{10}H_{16}O_3$, aus der Säure durch Essigsäureanhydrid gewonnen, Schmelzp. 103 bis 104°, wird durch Wasser schwer, leichter durch Kali hydratisirt. *Dihydrocamphoketon*, $C_9H_{16}O$, entsteht aus dem Anhydrid beim Erhitzen durch CO_2-Abspaltung, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, Siedep. 180 bis 181°, bildet ein *Semicarbazon*, $C_8H_{16}.C:N.NH.CO.NH_2$, weifses Pulver, Schmelzp. 202 bis 203°, und ein öliges *Oxim*, $C_8H_{16}.C:N.OH$. Bei der Oxydation des Ketons mit verdünnter HNO_3 wurden *Bernsteinsäure* erhalten und *Trimethylglutarsäure*, Schmelzp. 94°, die eine bei 159° schmelzende Anilsäure, $COOH.C_6H_{12}.CO.NH.C_6H_5$, liefert. — *Producte der Natronschmelze*: 1. Flüchtige Säuren: *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Isobuttersäure*, ferner die Säuren $C_6H_{13}.COOH$, Siedep. 209 bis 210°, und $C_7H_{15}.COOH$, Siedep. 229 bis 230°, die wahrscheinlich mit den in der Kalischmelze gefundenen Säuren gleicher Zusammensetzung identisch sind. Aufserdem eine ungesättigte Säure $C_8H_{15}.COOH$, Siedep. 240 bis 242°, bildet eine Anilsäure vom Schmelzp. 113 bis 115°, zerfällt bei der Oxydation in *Essigsäure* und *α-Methylglutarsäure*, $COOH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH$, Schmelzp. 75°, wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $COOH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH.C(CH_3)_2 + 3O = COOH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH + CH_3.CO.CH_3$. Das Aceton, dessen intermediäre Bildung durch den Geruch zu erkennen ist, wird noch weiter zu Essigsäure oxydirt. — 2. Nicht flüchtige Säuren: Aufser gröfseren Mengen *Isopropylbernsteinsäure*, eine der Camphersäure isomere Substanz, $C_{10}H_{16}O_4$, die *Pseudocamphersäure* benannt wird. Farblose, sechsseitige Tafeln mit abgestumpften Kanten aus heifsem Wasser, Schmelzp. 119 bis 120°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Ligroin. Bildet unlösliche Silber-, Kupfer- und

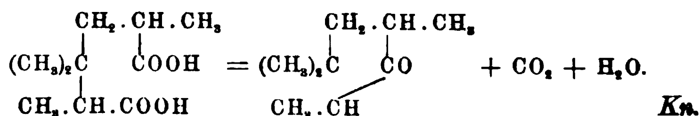
Bleisalze, ein lösliches Baryumsalz und ein in siedendem Wasser schwerer als in kaltem Wasser lösliches Calciumsalz. Anhydrid, $[C_8H_{14}(CO)_2O]$, aus der Säure durch Acetylchlorid, Nadeln, Schmelzp. 53 bis 54°, unzersetzt flüchtige Substanz. *Pseudocampheranilsäure*, $COOH.C_8H_{14}.CO.NH.C_6H_5$, farblose Krystalle, Schmelzp. 208°. Pseudocamphersäure bildet zum Unterschied von der Camphersäure keine Sulfonsäure. Gut charakterisirte Oxydationsproducte konnten ebenfalls nicht erhalten werden. Die Säure ist verschieden von allen bekannten Isomeren der Camphersäure. Verfasser nehmen an, dafs bei ihrer Bildung der Fünfring der Camphersäure in einen Sechsring übergegangen ist:



Aufser der Pseudocamphersäure wurde noch eine zweite, bisher unbekannte Substanz aus den nicht flüchtigen Säuren der Natronschmelze isolirt, nämlich eine Säure $C_9H_{16}O_4$, Siedep. 254 bis 257°, bildet unlösliche Silber-, Kupfer- und Bleisalze und lösliche Calcium- und Baryumsalze. Anhydrid, $C_9H_{14}O_3$, Siedep. 185 bis 190°, aus der Säure und Essigsäureanhydrid. — Für die Camphersäure stellen Verfasser folgende Formel auf:



Vorstehende Gleichung veranschaulicht zugleich die Bildung der Säure $C_8H_{17}.COOH$ aus Camphersäure. Bei der Bildung der Dihydrocamphersäure, $COOH.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$, findet dagegen die Spaltung zwischen den Gruppen $CH_3.C.COOH$ und CH_2 statt. Für die Bildung des Dihydrocamphoketons aus Dihydrocamphersäure wird folgender Vorgang angenommen:



Kn.

Frederic H. Lees und W. H. Perkin jun. Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid [1]. — Blanc [2]) giebt an, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *Camphersäureanhydrid* 40 Proc. *Isolauronolsäure* erhalten zu haben. Da es Verfassern nicht gelang, bei dieser Reaction die gleiche Ausbeute zu erzielen, untersuchten sie die Ursache des Widerspruches und isolirten aus dem Reactionsproducte folgende neuen Substanzen: 1. Ein neutrales Oel im Gewicht von ungefähr 30 bis 40 Proc. des angewandten Camphersäureanhydrids, von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$, Siedep. 163 bis 164° (50 mm), isomer mit Lauronolsäure, Isolauronolsäure und Campholacton, für das der Name „*ψ-Campholacton*" vorgeschlagen wird. Geht bei der Behandlung mit Pottasche in die entsprechende Oxysäure $C_8H_{14}(OH).COOH$ über, dicker Syrup, der unter Wasserabspaltung leicht das Lacton regenerirt. Beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure auf 90° bildet sich *Xylylsäure*, $C_6H_3.(CH_3)_2.COOH$ (1:3:4), Schmelzp. 126°. — 2. Eine Säure, $C_{11}H_{16}O_3$, Schmelzp. 255 bis 257°. *Kn.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

J. H. Aberson. Die Aepfelsäure der Crassulaceen [3]). — Während Braconnet und E. Aubert die in den *Crassulaceen* vorkommende *Aepfelsäure* für identisch mit der gewöhnlichen Aepfelsäure hielten, erklärten sie Adolph Meyer [4]) und E. Schmidt [5]) als davon verschieden. Die vom Verfasser ausgeführte Untersuchung hat in der That die Verschiedenheit ergeben. Zur Darstellung der Säure diente hauptsächlich Echeveria secunda glauca und Sedum purpurascens, wiewohl Bryophyllum calycinum den gröfsten Gehalt hat. Aber auch andere Crassulaceen (von denen noch drei genannt werden) enthalten dieselbe Säure. Die Darstellung geschah durch Auskochen mit Wasser und Auspressen nach dem Erkalten, zweimalige Wiederholung dieses Verfahrens, Fällung des filtrirten Saftes mit Bleiessig, Zersetzung des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates zum dicken Syrup. Derselbe wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei Pectin ungelöst

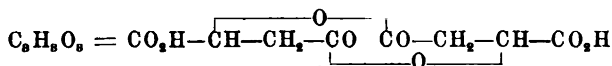
[1]) Chem. News 77, 210. — [2]) JB. f. 1896, S. 198; Compt. rend. 123, 749—752; Bull. soc. chim. [3] 15, 1191—1199. — [3]) Ber. 31, 1432—1449; Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 300—310; Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Juni. — [4]) JB. f. 1878, S. 941. — [5]) JB. f. 1886, S. 1348.

bleibt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und zur Entfernung von Spuren Oxalsäure mit Kalkwasser versetzt, dann mit Kalkmilch neutralisirt, das Calciumsalz mit Alkohol gefällt, die Fällung wieder in Wasser gelöst, mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und, falls das Filtrat noch nicht farblos war, die Fällung als Bleisalz wiederholt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterläfst einen farblosen Syrup, der bei 110° getrocknet das *Anhydrid*, wahrscheinlich $C_8H_8O_8$, der eigentlichen Säure $C_4H_6O_5$ darstellt. Das *saure Calciumsalz*, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$, wurde (durch Lösen des neutralen in Salpetersäure) firnifsartig, nur einmal in schönen, isotropen, regulären Octaëdern erhalten (das der gewöhnlichen Säuren krystallirt rhombisch). Das *Baryumsalz*, $C_4H_4O_5Ba$, krystallisirte bei halbjährigem Stehen im Exsiccator in wasserfreien Nädelchen. Das durch Fällung erhaltene und mit Alkohol und Aether gewaschene amorphe *Silbersalz*, $C_4H_4O_5Ag_2$, war wasserfrei (Schmidt beschrieb ein Salz mit $5H_2O$). *Bleisalz*: aus dem Filtrat von der Fällung der freien Säure durch Bleiacetat setzten sich seideglänzende Nadeln und Blättchen, $C_4H_4O_5Pb + 3H_2O$, ab. Ein *saures Ammoniumsalz* war nicht zu erhalten. Der durch Veresterung der bei 110° getrockneten Säure nach Anschütz[1]) gewonnene, ölige *Dimethylester*, $C_4H_4O_5(CH_3)_2$, gab beim Erwärmen zunächst ein geringes Sublimat von Fumarsäuremethylester (Schmelzp. 102°) in prächtigen Nadeln, dann destillirte er bei 162° (25 mm). Das aus dem Ester dargestellte *Amid*, $C_4H_4O_3(NH_2)_2$, war krystallisirt, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und schmolz unscharf bei 174 bis 178° unter Bräunung. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung ergab für die freie Säure 138 bis 147 ($C_4H_6O_5 = 135$; die Abweichung erklärt sich vielleicht durch Anwesenheit von etwas Anhydrid). Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes war $\mu_{32} = 79,98$, $\mu_{1024} = 98,84$; die Differenz = 18,86 weist auf die Bibasicität von $C_4H_6O_5$ hin. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Crassulaceenäpfelsäure zu Bernsteinsäure reducirt, enthält somit eine normale Kohlenstoffkette. Unter einem Druck von 13 mm destillirt sie gröfstentheils als solche oder vielmehr als Anhydrid über, ein geringer Theil verwandelt sich in Fumarsäure und Maleïnsäure; bei Destillation unter Atmosphärendruck wird daneben eine kleine Menge unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd zersetzt ($C_4H_6O_5 = H_2O + CO_2 + CO + C_2H_4O$?). Gewöhnliche

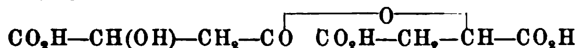
---

[1]) JB. f. 1880, S. 804.

Aepfelsäure liefert unter gleichen Umständen nur Fumarsäure und Maleïnsäure. Das Verhalten der Crassulaceensäure gegen polarisirtes Licht (das detaillirt beschrieben wird) beweist, dafs sie weder die gewöhnliche, noch die Aepfelsäure von Bremer ist. Die Rechtsdrehung ($[\alpha]_D = + 9{,}8^0$) der Säure wird bei zunehmender Concentration (aufser wenn diese im Vacuum erfolgt) schwächer und geht in Linksdrehung über; dies beruht offenbar auf Anhydridbildung, wie bei der sich gleich verhaltenden Rechtsmilchsäure; denn das bei 110° getrocknete Anhydrid $C_3H_8O_8$ zeigt starke Linksdrehung $[\alpha]_D = - 39{,}5^0$ in 12,5 proc. Acetonlösung. Das Kalium- und Natriumsalz drehen links. *Condensationsproduct.* Bei der Destillation des aus der bei 110° getrockneten Säure dargestellten Dimethyläthers (s. oben) geht bei 210° eine weitere, krystallinische Fraction von der Formel $C_8H_6O_8(CH_3)_2$ (nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung) über. Dieser Ester, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 102°, ist in Aether, Chloroform und Benzol wenig löslich. Er reagirt weder mit Brom, noch mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, alkalischer Silberlösung, entfärbter Fuchsinlösung, Diazobenzolsulfosäure, Phenylhydrazin, Hydroxylamin (Abwesenheit von Doppelbindung, Hydroxyl-, Aldehyd- oder Ketongruppen). Beim Verseifen mit Kalilauge wurde die Säure $C_4H_6O_5$ erhalten; beim Verseifen durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade, bis die (mit Kali neutralisirte) Flüssigkeit nicht mehr sauer wurde, und Fällen mit Silbernitrat wurde dagegen ein *Silbersalz*, $C_8H_7O_9Ag_3$, erhalten, das sich aus siedendem Wasser in mikroskopischen Nädelchen abscheidet. Die aus dem Bleisalze frei gemachte Säure erstarrte im Vacuumexsiccator nach drei Monaten zu einer Krystallmasse $C_8H_8O_8$ (bei 100° getr.). Aus deren Lösung in alkoholischem Ammoniak fiel durch alkoholisches Silbernitrat ein *Silbersalz*, $C_8H_6O_8Ag_2$, das dem Anhydrid oder Lacton



Malid genannt, entspricht, während das Silbersalz $C_8H_7O_9Ag_3$ von dem Lacton



abgeleitet werden kann. Bei Anwesenheit von Wasser entsteht aus Malid durch Silbernitrat das letztgenannte Salz. Auch der *Diäthylester*, $C_8H_6O_8(C_2H_5)_2$, vom Siedep. 245 bis 250° (30 mm) und Mol.-Gew. 281 bis 293 (ber. 288) wurde aus der bei 100° ge-

trockneten Crassulaceensäure und absolutem Alkohol erhalten. Seine Lösung in Benzol (ungefähr 1:40) ergab die specifische Drehung $[\alpha]_D^{18^0} = + 30,9^0$. Durch Verseifung mit Kaliumcarbonat wurde der Ester in die Säure $C_4H_6O_5$ übergeführt, fast vollständig auch (nach der Drehung der erhaltenen Säure) durch zehnstündiges Kochen mit Wasser. Nachstehend sind die hauptsächlichsten Unterschiede der gewöhnlichen und der Crassulaceen-Aepfelsäure zusammengestellt:

Vogelbeerensäure.	*Crassulaceensäure.*
Krystallisirbar.	Nicht krystallisirbar.
Giebt leicht ein saures Calciumsalz.	Giebt schwer ein saures Calciumsalz.
Das normale Calciumsalz setzt sich beim Kochen krystallinisch ab, bei Abkühlung löst es sich nicht.	Das normale Calciumsalz fällt beim Kochen amorph aus, beim Erkalten löst es sich leicht.
Giebt ein krystallinisches saures NH_4-Salz.	Giebt kein saures Ammoniumsalz.
Giebt bei der Esterificirung leicht Fumarsäureester (Anschütz).	Giebt leicht Ester, aber keinen Fumarsäureester.
Dreht in verdünnter wässeriger, sowie in Acetonlösung links.	Dreht in verdünnter wässeriger Lösung rechts, nach dem Trocknen und Lösen in Aceton stark links.
Die meisten Salze drehen rechts.	Die Salze drehen links.
Bildet keine lactonartigen Anhydride.	Bildet lactonartige Anhydride.
Bei trockener Destillation entsteht nur Fumar- und Maleïnsäure.	Bei trockener Destillation geht der gröfste Theil als Anhydrid über.

Theoretischer Theil. Zur Erklärung der neuen Isomerie reichte die bisherige Theorie nicht aus. Es bleibt nichts übrig, als die Annahme der freien Drehbarkeit der nur durch eine Valenz gebundenen Kohlenstoffatome fallen zu lassen und drei Hauptstellungen zu unterscheiden, je nachdem das Wasserstoffatom, die Hydroxyl- oder die Carboxylgruppe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms der Aepfelsäure sich der zweiten Carboxylgruppe am meisten nähert. Die so gebildeten Configurationsformeln würden entsprechend zukommen: die erste der gewöhnlichen Aepfelsäure, die zweite der Crassulaceen-Aepfelsäure (und deren Lactonbildung aus zwei Molekülen erklären), die dritte einer noch unbekannten Form, die besonders leicht zur Maleïnsäurebildung führt und der Umwandlung der Aepfelsäure in Maleïnsäure vielleicht vorausgeht. *S.*

Aimé Girard und Lindet. Ueber die Bestimmung der Aepfelsäure in den Trauben [1]). — Nach Berthelot und Fleurieu

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 585.

genügt es zur Bestimmung der freien und gebundenen Weinsäure, den Weinstein durch ein Gemisch von Alkohol und Aether zu fällen, ein Drittel der ätherischen Flüssigkeit mit Kalilauge zu neutralisiren und die anderen zwei Drittel der Flüssigkeit hinzuzufügen. Behufs Abscheidung der Aepfelsäure verdampft man dann nach Verfasser den Alkohol und Aether, kocht den Rückstand mit Wasser, fällt unter Kochen mit neutralem Bleiacetat, filtrirt und läfst das Bleimalat auskrystallisiren. Tags darauf behandelt man die Mutterlaugen in gleicher Weise, bis sie beim Abkühlen nicht mehr krystallisiren. Das Bleimalat wird dann getrocknet und gewogen. Da aber das Bleimalat in der bei der Reaction auftretenden Essigsäure löslich ist, mufs man am Ende der Operation die freien Säuren der Laugen bestimmen und das in Lösung gebliebene Bleimalat berechnen. Die folgende Tabelle gestattet derartige Correcturen vorzunehmen:

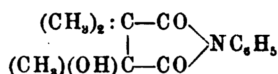
Menge der freien Essigsäure in 100 ccm Mutterlauge	Bleimalat, gelöst in 100 ccm Lauge
0,21	0,10
0,40	0,13
0,55	0,16
0,73	0,18
0,90	0,20

Rh.

Gustav Komppa. Ueber Oxytrimethylbernsteinsäure und ihre Abkömmlinge [1]). — Die durch eine eigenthümliche dynamische Gleichgewichtslage charakterisirte Oxytrimethylbernsteinsäure, $COOH-C(CH_3)_2-C(CH_3)(OH).COOH$, die dementsprechend auch gewisse abnorme Reactionen zeigt, entsteht in guter Ausbeute auf Zusatz von 11,4 ccm 37 proc. Salzsäure in kleinen Portionen unter Kühlung zu einer Mischung einer ätherischen Lösung (40 g) von Dimethylacetessigester (18 g) mit 9,2 g pulverisirtem 99 proc. Cyankalium. Nach achttägigem Stehen der verschlossenen Flasche behandelt man die abgegossene ätherische Schicht mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade am Rückflufskühler (je 24 Stunden). Die nach dem Verdunsten der Lösung hinterbleibende Masse bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder Essigester wasserhelle, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt etwa bei 155 bis 159°, doch hängt dieser von der Art des Erhitzens ab und sinkt allmählich beim Aufbewahren der Säure. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heifsem

[1]) Acta soc. scient. Finnicae **24**, 1—14; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 1168—1169.

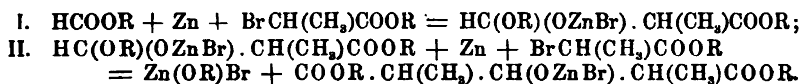
Essigester, ziemlich löslich in Aether, sehr wenig löslich in Benzol und Ligroin; sie entspricht in ihren Eigenschaften völlig der von Tiemann aus Pinen und von Kachler aus Campher erhaltenen angeblichen *Oxytrimethylbernsteinsäure.* Salze der Säure: Das Ammoniumsalz bildet flache, concentrische Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Das Silbersalz, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, bildet einen weifsen, amorphen Niederschlag, unlöslich in Wasser, während das Calciumsalz, $C_7H_{10}O_5Ca + \frac{1}{2}H_2O$, bei langem Stehen mit Wasser löslich wird. Diese Lösung giebt beim Verdunsten eine spröde, glasige, in Wasser leicht lösliche Masse. Die Säure selbst bildet mit $CuSO_4$, $FeCl_3$ und besonders mit $Pb(NO_3)_2$ Niederschläge. Das durch Kochen der Säure mit Anilin erhaltene entsprechende Anil der Formel



liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine Nadeln vom Schmelzp. 145°, die, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sich in Wasser und Ligroin wenig lösen. Das entsprechende p-Tolil, $C_{14}H_{17}O_4N$, aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 185°, liefert mit Acetylchlorid das Acetyl-p-tolil, $C_{16}H_{19}O_4N$, aus heifsem Alkohol flache Nadeln, die sich in kaltem Alkohol wenig lösen und bei 131° schmelzen. Das *Anhydrid* der *Acetyloxytrimethylbernsteinsäure*, $C_9H_{12}O_5$, aus Ligroin flache, concentrische Nadeln vom Schmelzp. 68°, entsteht neben einem noch nicht aufgeklärten Körper vom Schmelzp. 142°, der unlöslich in Ligroin ist, wenn man Trimethyloxybernsteinsäure längere Zeit mit Acetylchlorid stehen läfst oder damit kocht und das überschüssige Chlorid abdampft. Glatter als beim Esterificiren der Säure mit Alkohol und Salzsäure entsteht der Aethylester der Oxytrimethylbernsteinsäure, $C_{11}H_{20}O_5$, eine Flüssigkeit vom Siedep. 122 bis 123° bei 9 mm Druck und vom spec. Gew. 1,066 bei 18° (bezogen auf Wasser von 18°), aus dem Silbersalz der Säure mittelst Aethyljodid. Der *Chlortrimethylbernsteinsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2C(CH_3)_2C(CH_3)(Cl)CO_2C_2H_5$, eine Flüssigkeit vom Siedep. 114,5 bis 115,5 bei 12 mm Druck, bildet sich, wenn man eine Lösung von 10 g Oxytrimethylbernsteinsäueester in 50 g Chloroform mit 9,5 g PCl_5 auf 83° erwärmt, in Wasser giefst, mit Sodalösung durchschüttelt und das Chloroform verdunstet. Mit Salzsäure liefert dieser Ester bei der Verseifung statt der entsprechenden freien Säure eine halogenfreie Verbindung, anscheinend eine β-Lactoncarbonsäure. Mit PBr_5 liefsen sich einheitliche

Körper nicht isoliren, die Gegenwart der vielen Alkyle scheint die Austauschbarkeit des Hydroxyls gegen andere Gruppen zu erschweren. *Rh.*

Sergei Reformatsky. Die Gewinnung und die Eigenschaften der $\alpha\alpha$-Dimethyl-β-oxyglutarsäure [1]. — Verfasser giebt das Verfahren zur Darstellung dieser Säure an, die ihm als Ausgangsproduct für die $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure gedient hat [2]. Der Ester der Säure wird durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Monobrompropionsäureester und Ameisensäureester nach folgenden Gleichungen erhalten:



I. $HCOOR + Zn + BrCH(CH_3)COOR = HC(OR)(OZnBr).CH(CH_3)COOR$;
II. $HC(OR)(OZnBr).CH(CH_3)COOR + Zn + BrCH(CH_3)COOR$
$= Zn(OR)Br + COOR.CH(CH_3).CH(OZnBr).CH(CH_3)COOR$.

Durch Einwirkung von Wasser entsteht aus der letzten Verbindung der *Dimethyloxyglutarsäureester*, $COOR.CH(CH_3)CH(OH)CH(CH_3)COOR$. Das Gemisch der Ester wird unter Abkühlung auf ein Kupferzinkpaar gegossen und nach drei Tagen mit Wasser und etwas Schwefelsäure zersetzt. Die Ausbeute beträgt 88,1 Proc. Der Ester ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit vom Siedep. 270 bis 271°. Zur Verseifung desselben eignet sich am besten Natronlauge. Die Säure wurde mit Aether extrahirt und aus Methylacetat umkrystallisirt, aus welchem sie in Form durchsichtiger, glänzender Prismen vom Schmelzp. 136 bis 137° erhalten wurde. Die Leitfähigkeitsconstante betrug 0,0122. — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, im Exsiccator erstarrt es zu einer weifsen Masse mit $2^1/_2$ Mol. Wasser. Bei 100° enthält das Salz noch 1 Mol. Wasser. Das Baryumsalz wurde durch Verseifung mit Baryt erhalten. Es enthielt $1^1/_2$ Mol. Wasser. Das Natriumsalz ist in Alkohol unlöslich, während das Kaliumsalz darin löslich ist. Das Silbersalz wurde durch Fällung aus dem Natriumsalz bereitet. Das Anhydrid wurde durch Uebergiefsen der Salze mit Acetylchlorid, Verdunsten unter vermindertem Druck und Umkrystallisation aus Benzol in Form grofser, prismenförmiger Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110° erhalten. Verfasser schreibt demselben die Formel:



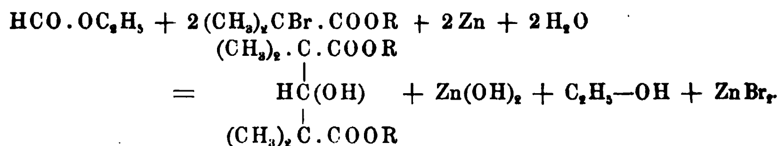
$CO-CH(CH_3)-CH(OCH_3CO)-CH.(CH_3)CO$ (beide CO durch O verbunden)

zu. Durch Behandlung desselben mit kaltem Wasser entsteht die Acetylsäure vom Schmelzp. 120 bis 121°, löslich in Chloroform

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 453—466. — [2] Daselbst 28, 149; JB. f. 1896, S. 752.

und Aether. Ihre Leitfähigkeitsconstante ist 0,0200, die wahrscheinliche Formel: $COOH-CH(CH_3)-CH(OCH_3CO)-CH(CH_3)-COOH$. Durch Sättigung mit Baryumhydrat wurde das Baryumsalz $C_9H_{12}O_6Ba . 3H_2O$ erhalten. Durch Vermischen äquivalenter Mengen des p-Toluidins und des Anhydrids in Benzollösung wurde das Toluid $COOH . CH(CH_3)CH(OCH_3CO)CH(CH_3)CONHC_6H_4(CH_3)$ als eine glänzende, seidenartige Masse vom Schmelzp. 129 bis 130° erhalten. — Mit Jodwasserstoff im Einschlufsrohr auf 160° erhitzt, geht die Oxysäure, übereinstimmend mit der Angabe von Auwers[1]), in ein niedriger siedendes Gemisch der malenoiden und fumaroiden Dimethylglutarsäuren über. Daraus wurde die fumaroide Form vom Schmelzp. 140 bis 140,5° isolirt. Durch Verseifung des Esters der Oxysäure mit Jodwasserstoff wurde die *αα-Dimethylglutaconsäure*, $COOH-CH(CH_3)-CH=C(CH_3)-COOH$, in Form glänzender Nadeln vom Schmelzp. 147° isolirt. Dieselbe Säure wurde auch durch Erwärmung der Oxysäure mit Schwefelsäure erhalten. — Aufser der krystallinischen αα-Dimethyl-β-oxyglutarsäure wurde bei der Verseifung des Esters noch eine syrupartige Form gewonnen, die zwar in den meisten Reactionen mit der krystallinischen übereinstimmt, jedoch bei Behandlung mit Acetylchlorid ein anderes Anhydrid in Form seidenartiger Krystalle vom Schmelzp. 131,5 bis 132,5° liefert. Durch Behandlung desselben mit Wasser wurde die entsprechende krystallinische Säure vom Schmelzp. 82,5 bis 83,5° erhalten. Ihr Baryumsalz ist in Wasser löslich und entspricht der Formel $C_9H_{12}O_6Ba . 2H_2O$. Das entsprechende Toluid schmilzt mit theilweiser Zersetzung bei 181,5 bis 182°. Somit ist die syrupartige Säure ein Isomeres der krystallinischen. *Tit.*

J. Michailenko. Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester. I. Synthese der symmetrischen Tetramethyl-β-Oxyglutarsäure[2]). — Die Reaction verläuft nach dem Schema:



$$HCO.OC_2H_5 + 2(CH_3)_2CBr.COOR + 2Zn + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C.COOR\\ | \\ HC(OH)\\ | \\ (CH_3)_2C.COOR\end{matrix} + Zn(OH)_2 + C_2H_5-OH + ZnBr_2.$$

Das Reactionsproduct wurde nach dem Abdestilliren des bei 200° übergehenden Oeles mit Baryt verseift und daraus *die sym-*

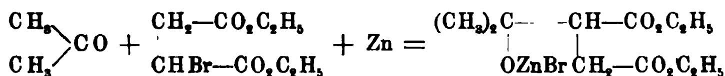
[1]) Ann. Chem. 285, 310; JB. f. 1895, S. 1165 ff.; f. 1896, S. 783. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 466—475.

metrische Tetramethyl-β-oxyglutarsäure, $COOH.C(CH_3)_2.CH(OH).C(CH_3)_2COOH$, vom Schmelzp. 162 bis 163° (mit Zersetzung) dargestellt. Sie bildet kurze Prismen und ist in Wasser, Alkohol, Aether und Essigester löslich. Ihre Dissociationsconstante $K = 0{,}0133$. Das Kalium- und das Natriumsalz sind krystallinisch und sehr hygroskopisch. Das Baryum- und das Calciumsalz bilden eine zähe Masse (Hydrate mit 1 Mol. H_2O). Das Bleisalz bildet charakteristische, zu Drusen vereinigte, nadelförmige Prismen von der Formel $C_9H_{14}O_5Pb.2H_2O$. Das Silbersalz ist in Wasser löslich und lichtempfindlich. Das saure Kaliumsalz besteht aus durchsichtigen Plättchen. — Durch Einwirkung von Acetylchlorid wurde das Acetylderivat des Anhydrids gewonnen von der Formel:



Durch Behandlung mit p-Toluidin wurde daraus *das Toluid der Acetyltetramethyl-β-oxyglutarsäure*, $COOHC(CH_3)_2HC[OCO.CH_3]C(CH_3)_2CONH.C_6H_4.CH_3$, gewonnen. Es bildet dünne, seidenartige Blättchen vom Schmelzp. 157 bis 159°. Die dem Anhydrid entsprechende *Acetyltetramethyl-β-oxyglutarsäure* krystallisirt aus wässerigen Lösungen in Form durchsichtiger länglicher Platten vom Schmelzp. 158 bis 159°. Dissociationsconstante $K = 0{,}005166$. Das Kaliumsalz krystallisirt in grofsen Prismen, das Baryumsalz in langen Nadeln. Das schwer lösliche Silbersalz ist lichtempfindlich. *Tit.*

E. E. Blaise. Synthese der Terebinsäure [1]. — Nach der Methode von Reformatsky [2] der Condensation von Aldehyden mit halogenisirten Estern durch Einwirkung von Zink hat Verfasser *Terebinsäure* erhalten, indem er nach Gladstone und Tribe dargestelltes Zink-Kupfer (Zink allein ist unwirksam) auf eine Mischung von *Aceton* und *Brombernsteinsäureester* einwirken liefs, die nach der Gleichung:

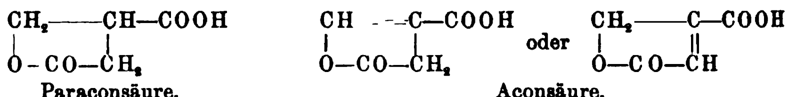


entstehende Zinkverbindung mit Wasser zersetzte und den so erhaltenen *Diaterebinsäureester* verseifte. Die Einzelheiten des Verfahrens werden beschrieben. Die erhaltene Terebinsäure schmolz bei 174° und wurde durch Ueberführung in Isocapro-

[1] Compt. rend. **126**, 349—351; Bull. soc. chim. [3] **19**, 275—277. —
[2] JB. f. 1896, S. 752.

lacton und Pyroterebinsäure identificirt. Obwohl die Ausbeute nur 10 bis 12 Proc. des Brombernsteinsäureesters beträgt, empfiehlt sich die Methode doch zur Darstellung der Terebinsäure. *S.*

H. Reitter. Reduction der Aconsäure zu Paraconsäure [1]). — Fittig konnte die *Aconsäure* mittelst Natriumamalgam nicht zu *Paraconsäure* reduciren. Verfasser hat diese Reaction durch längeres Erhitzen von Aconsäure mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade verwirklicht. Nachgewiesen wurde die Paraconsäure durch ihren Schmelzpunkt (55°), das *Silbersalz*, $C_5H_5O_4Ag$, die Ueberführung in Itamalsäure durch Kochen mit Calciumcarbonat und die Bildung von Citraconsäureanhydrid bei der trockenen Destillation. Die Reaction bestätigt für beide Säuren denselben Kohlenstoff-Sauerstoffkern, giebt aber über den Ort der Aethylenbindung in der Aconsäure natürlich keinen Aufschlufs:



Die Spaltung der Aconsäure durch Barytwasser in Ameisensäure und Bernsteinsäure spricht zu Gunsten der ersten Formel der Aconsäure. *S.*

Gotthard Bulnheim. Beiträge zur Kenntnifs der Gallensäuren [2]). — Als Ausgangsmaterial diente *Glycocholsäure*, die durch Ausfällen frischer Rindsgalle mit Aether und Salzsäure und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein gewonnen wurde. Durch Kochen der Glycocholsäure mit Barytwasser und Ansäuern mit Essigsäure wurde die *Cholsäure* dargestellt. Die Ergebnisse einer Krystallwasserbestimmung und einer Gefrierpunktsbestimmung in Eisessiglösung entsprechen der Formel $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$. Aus der Cholsäure wurde durch Oxydation mit wässeriger Chromsäurelösung die *Biliansäure* dargestellt; ihr Krystallwassergehalt entspricht der Formel $C_{24}H_{34}O_8 + 2H_2O$; ihr Drehungsvermögen wurde $[\alpha] = +76°$ gefunden. Die Resultate der Elementaranalyse eines besonders reinen Präparates, sowie die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung führen zu der Formel $C_{24}H_{34}O_8$. Die Biliansäure verhält sich gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure, die so erhaltene Lösung zeigt die den Gallensäuren eigenthümliche grünliche Fluorescenz. Die Pettenkofer'sche Reaction fällt mit der Biliansäure negativ aus. Neben der Bilian-

---

[1]) Ber. 31, 2722—2725. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 296—324.

säure wurde bei der Oxydation der Cholsäure auch etwas *Dehydrocholsäure* und *Cholansäure* erhalten. Die Elementaranalyse der letzteren, sowie die Molekulargewichtsbestimmung führen zu der Formel $C_{24}H_{36}O_7$. Das Drehungsvermögen wurde $[\alpha] = +113^0$ gefunden. Chromsäurelösung wirkt in der Wärme auf Biliansäure nicht ein, Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin, Phenylhydrazin wirken gleichfalls nicht ein; dagegen wurde aus dem Ester der Cholansäure das Hydrazon erhalten. Demnach kann man annehmen, dafs die Cholansäure eine Ketonsäure ist: $C_{20}H_{33}(COOH)_3CO$. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Cholansäure eine grün fluorescirende Lösung. Der Versuch, durch Oxydation der Cholsäure, sowie der Biliansäure zur Cholesterinsäure Tappeiner's [1]) zu gelangen, führte nicht zum Ziele. — Senkowski [2]) hat angegeben, dafs es ihm gelungen sei, durch Oxydation von Cholsäure mit Kaliumpermanganat Phtalsäure zu erhalten. Bei Wiederholung dieser Reaction erhielt Bulnheim Oxalsäure, dagegen keine Spur von Phtalsäure. *Ld.*

Fritz Pregl. Ueber die Darstellung und einige Reactionen der Cholalsäure [3]). — Zur Darstellung wurde das Klare von 9 kg Rindergalle mit 500 g Aetzkali unter Ersatz des verdunstenden Wassers 24 Stunden erhitzt und nach dem Einleiten von CO_2 die Flüssigkeit bis zur syrupösen Beschaffenheit eingedunstet. Man giefst dann die heifse Masse in 1 bis $1^1/_2$ Liter 90 proc. Alkohol und läfst die Schichten sich trennen. In der alkoholischen Schicht sind dann die Kaliumsalze der organischen Säuren, besonders der Cholalsäuren enthalten. Nach dem Trennen von der alkoholischen Schicht wird dann die wässerige Schicht mehrere Male mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge verdünnt man hierauf mit Wasser bis zu 20 bis 25 Proc. Alkoholgehalt und fällt dann mit 10 proc. Chlorbaryumlösung, solange noch eine Fällung eintritt. Den Niederschlag, der aus den Baryumsalzen der Choleïnsäure und höherer Fettsäuren besteht, läfst man absitzen und macht nach dem Filtriren das Filtrat mit Salzsäure sauer. Die *Cholalsäure* scheidet sich als erstarrender Harzkuchen ab. Ausbeute 400 bis 500 g. Aus der Mutterlauge scheiden sich oft noch 20 bis 30 g meist sehr reiner Cholalsäure ab. Die Rohsäure verreibt man mit 96 proc. Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, saugt ab und krystallisirt schliefslich aus heifsem Alkohol um. Die Säure schmilzt bei 195°. Destillation der Säure

---

[1]) JB. f. 1878, S. 1004. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 1; JB. f. 1896, S. 705. — [3]) Pflüger's Arch. 71, 303—317; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1050—1051.

mit Zinkstaub führte nicht zu faſsbaren Producten. Bei Einwirkung von HJ und amorphem Phosphor resultirten etwas Jod enthaltende Substanzen, vielleicht eine Säure $C_{20}H_{31}(CH_3)_3.COOH$. Diese Substanz gab mit heiſser concentrirter Salpetersäure ein Product vom Schmelzp. 169 bis 172°, wahrscheinlich *Trinitrobiliansäure*. *Tr.*

Fritz Pregl. Ueber Eigenschaften und Darstellung zweier Derivate der Cholalsäure. 1. Anhydrid der ihr entsprechenden einwerthigen Monocarbonsäure. 2. Biliansäure [1]). — Im Anschluſs an seine erste Mittheilung über Cholalsäure hat Verfasser 10 g getrocknete Cholalsäure mit 50 bis 100 g über Phosphor destillirter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und etwas gelbem Phosphor mehrere Stunden gekocht. Das in Eisessig gelöste Reactionsproduct wurde dann mit Zinkstaub erhitzt, das Filtrat in Wasser gegossen, die Säure mit Natronlauge abgestumpft und der entstandene Niederschlag nach dem Lösen in sehr verdünnter Kalilauge mit Essigsäure wieder gefällt. Beim Erwärmen auf 50 bis 60° fällt das *Anhydrid der Säure*, $C_{48}H_{78}O_8$, als sandiger, bei 76 bis 80° schmelzender Niederschlag aus. Dieses Anhydrid scheint mit dem von Senkowski beschriebenen *Cholylsäureanhydrid* [2]) identisch zu sein. Die *Biliansäure* erhält man nach Mylius, wenn man Cholalsäure mit Kaliumchromat und Schwefelsäure bis zur Grünfärbung der Lösung oxydirt. Zu diesem Zwecke erwärmt man 20 g der fein zerriebenen Säure mit 20 g $K_2Cr_2O_7$, 30 g H_2SO_4 und 80 g H_2O eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, saugt das Reactionsproduct ab, wäscht aus, löst in Natronlauge und fällt im Filtrate von $Cr(OH)_3$ mit verdünnter HCl die Säure aus. Man erhält so 18 g fast reiner Säure, die sich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren lässt. *Tr.*

Michael Seńkowski. Ueber die Einwirkung der Reductionsmittel auf Cholsäure [3]). — Nachdem Vahlen [4]) die Cholsäure durch Zinkstaub und Eisessig zu der schon bekannten Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ reducirt hat, erhielt Verfasser die noch weiter reducirte *Cholylsäure*, $C_{24}H_{40}O_2$, in Gestalt ihres *Anhydrids* $(C_{24}H_{39}O)_2O$ durch 24 stündiges Erhitzen von Cholsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 100° im zugeschmolzenen Rohre. Das Rohproduct, ein rothbrauner Kuchen, wird pulverisirt, gut ausgewaschen, in heiſsem Eisessig

---

[1]) Pflüger's Arch. 72, 266—272; Ref. Chem. Centr. 69, II, 495. — [2]) Vgl. das folgende Referat. — [3]) Monatsh. Chem. 19, 1—4; Wien. Akad. Ber. 107, 5—8. — [4]) JB. f. 1897, S. 1277.

gelöst, vom Phosphor abfiltrirt und einige Stunden mit Zinkstaub erwärmt, wodurch die anfangs rothbraune, jodhaltige Lösung entfärbt wird, dann in viel Wasser gegossen. Die neue Verbindung fällt hierbei als voluminöser, weifser, käsiger Niederschlag aus, der nach Waschen mit Wasser sich in warmem Wasser zu einer spröden, harzartigen Masse zusammenballt. Sie schmilzt bei 75 bis 80°, löst sich in Alkohol, Eisessig, sehr leicht in Aether und Petroläther. Aus heifs gesättigter Lösung scheiden sich beim Erkalten Tropfen oder mikroskopische Kügelchen ab. Das Anhydrid löst sich in verdünnten Laugen zu einer opalisirenden, schwer filtrirbaren Flüssigkeit, aus der durch Zusatz von concentrirter Lauge oder Kochsalzlösung das *Kaliumsalz* (sic) quantitativ abgeschieden wird. Es schmeckt nicht bitter. Seine Lösung wird durch Ba-, Pb-, Cu-, Ag-, Zn-, Cd-Salze gefällt. Der mit Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellte *Ester* war eine rothbraune, klebrige Masse. Auch sonst konnten besser charakterisirte Derivate bis jetzt nicht erhalten werden. *S.*

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

L. de Koningh. Darstellung von bleifreien Ammoniumsalzen der Weinsäure und Citronensäure [1]. — Warington hat festgestellt, dafs bei der Untersuchung der *Weinsäure* oder *Citronensäure* des Handels auf *Blei* die Vergleichsflüssigkeit denselben Antheil von jeder dieser Säuren enthalten soll, da sonst die Resultate ungenau werden. Die Schwierigkeit besteht darin, überhaupt blei- und kupferfreie Säuren zu erhalten. Da bei der Anwendung von Warington's Methode [2]) nicht die freien Säuren, sondern die Ammoniumsalze gebraucht werden, machte Verfasser verschiedene Versuche, dieselben in reinem Zustande darzustellen. Die günstigsten Resultate lieferte die Anwendung von Egeling's [3]) Methode, die Spuren von Blei oder Kupfer in Lösungen von Säuren erkennen läfst und im Wesentlichen darin besteht, dafs aus den mit Schwefelwasserstoff versetzten alkalischen Lösungen die Sulfide durch Zusatz von *Kaolin* niedergeschlagen werden. *Kn.*

John Moszczenski. Neue Methode zur Bestimmung der Weinsäure [4]). — Nach der Methode von Goldenberg wird die zu untersuchende Substanz mit verdünnter Salzsäure ausgezogen,

---

[1]) Chem. News 77, 119. — [2]) JB. f. 1893, S. 2142. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 8, 113; JB. f. 1896, S. 2073. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 215—216.

das Filtrat mit überschüssigem Kaliumcarbonat gekocht (hierbei fällt Kalk nieder), und aus der filtrirten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung wird die Weinsäure mit starkem Alkohol als Kaliumbitartrat gefällt. Letzteres wird mit Alkohol gewaschen und mit Natronlauge titrirt. Hierbei werden aber durch den Alkohol auch alle die Stoffe gefällt, welche in verdünnter Salzsäure löslich, durch Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Weinsäure nicht fällbar und durch Alkohol nicht auswaschbar sind, wie namentlich die Pectinstoffe, welche bei der Titration störend wirken. Der Verfasser zieht die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol aus und versetzt einen aliquoten Theil des Filtrates mit alkoholischer Kaliumacetatlösung. Hierbei fällt Kaliumsulfat und Kaliumbitartrat; letzteres wird in üblicher Weise titrirt. Diese Methode ist schneller und genauer wie obige. *Kühn.*

Arthur Bornträger. Ueber die Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure [1]. — Verfasser hatte schon früher [2] gefunden, dafs sich aus einem Gemenge von Kaliumtartrat und Kaliumcitrat die Weinsäure bei Gegenwart von Chlorkalium mittelst freier Citronensäure als Bitartrat ausfällen läfst. In vorliegender Arbeit stellte er sich die Aufgabe, die Grenzen der gegenseitigen Mengenverhältnisse jener Substanzen zu ermitteln, innerhalb welcher sich die Weinsäure noch mit hinreichender Genauigkeit bestimmen läfst. Bei seinen zahlreichen Versuchen, deren Ergebnisse hier nicht näher angegeben werden, erhielt der Verfasser das günstigste Resultat unter folgenden Bedingungen: Die Menge der Weinsäure in der in Arbeit genommenen Substanz mufs innerhalb der Grenzen von 1 bis 4 g liegen, die Menge der vorhandenen Citronensäure mufs bei 1 g Weinsäure 0,5 bis 1 g betragen; bei 2 g Weinsäure 0,5 bis 2 g; bei 3 und 4 g Weinsäure 1 bis 2 g; demzufolge wird von der zu untersuchenden Flüssigkeit 1 Vol. abgemessen, dessen Acidität etwa 3 g Citronensäure entspricht, mit 5 g Chlorkalium vermischt, mit Kalilauge neutralisirt, auf etwa 50 ccm gebracht und mit 3 g Citronensäure in 50 proc. wässeriger Lösung zersetzt; man rührt etwa drei Minuten, läfst einige Zeit, am besten über Nacht, stehen, wäscht den ausgeschiedenen Niederschlag von Bitartrat mit einer mit Weinstein gesättigten 10 proc. Chlorkaliumlösung, zuletzt zweimal mit reiner 10 proc. Chlorkaliumlösung aus und titrirt mit $^1/_{10}$-n- oder mit Normal-

[1] Zeitschr. anal. Chem. 37, 477—485; Staz. sperim. agrar. ital. 31, 117—126. — [2] Zeitschr. anal. Chem. 25, 327; 26, 699; JB. f. 1886, S. 1967; f. 1887, S. 2447.

lauge in der Hitze. Bei dieser Arbeitsweise fand der Verfasser 98,6 bis 100,49 Proc. der vorhandenen Weinsäure. Falls die Menge der Weinsäure und Citronensäure nicht innerhalb der oben angegebenen Verhältnisse liegen sollte, kann man, wenn die Weinsäure überwiegt, ein entsprechend kleineres Volumen der Lösung anwenden und eine angemessene Quantität Citronensäure vor der Neutralisation mit Kalilauge hinzufügen. Ist aber weniger als 1 Thl. Weinsäure auf 2 Thle. Citronensäure zugegen, dann läfst sich das Verfahren nur dann anwenden, wenn vorher eine entsprechende abgewogene Menge reinen Bitartrats zugesetzt wird. *Kühn.*

Chemische Fabrik, vormals Goldenberg, Geromont u. Co. Zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien [1]. — Zur Erzielung übereinstimmender Resultate bei der Bestimmung der Weinsäure in Rohweinsteinen und Weinhefe durch verschiedene Analytiker veröffentlicht Verfasserin ihre Salzsäuremethode: 6 g fein gemahlene und gepulverte Substanz werden mit 9 ccm Salzsäure (1,1 spec. Gew.) angerührt und unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Verlauf einer Stunde wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine Stunde stehen gelassen. Die Masse wird dann mit destillirtem Wasser zu 100 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt, durch ein trockenes Filter filtrirt und 50 ccm des Filtrats mit 18 ccm Pottaschelösung (10 ccm = 2 g K_2CO_3) zehn Minuten hindurch gekocht, filtrirt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Filtrat sammt Waschwasser werden in einer Porcellanschale bis auf etwa 15 ccm eingedampft und *heifs* mit 3 ccm Eisessig versetzt. Nach fünf Minuten langem Rühren kann man die Analyse entweder *sogleich* fortsetzen oder auch bis zum nächsten Tage stehen lassen nur bei unreinen Weinhefen ist unverzügliche Fortsetzung zu empfehlen. Man giebt 100 ccm Alkohol (94 bis 96 Proc.) hinzu, rührt fünf Minuten hindurch um und filtrirt das abgeschiedene Kaliumbitartrat auf einem Saugfilter ab. Man wäscht so lange aus, bis 30 ccm des alkoholischen Filtrates gegen zwei bis drei Tropfen $^1/_5$-Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn alkalische Reaction zeigen. Schliefslich wird der Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas gebracht, mit siedendem Wasser nachgespült und der in einer Wassermenge von 100 bis 120 ccm gelöste Weinstein mit $^1/_2$-Normal-Kalilauge titrirt. Als Indicator dient empfindliches Lackmuspapier, welches auch bei Einstellung der Lauge auf chemisch

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 312—313, 382—384.

reinen Weinstein zu benutzen ist. Bei Weinhefen ist die Berechnung unter Berücksichtigung der Correctur vorzunehmen [bei gefundenen 20 Proc. Weinsäure sind 0,7 Proc. abzuziehen und bei $(20 + n)$ Proc. ist zu rechnen $(20 + n)$ Proc. — $(0,7 + n \times 0,02)$ Proc. Weinsäure]. Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 g Substanz angewandt und zu 100,5 ccm aufgefüllt; von dem Filtrat werden 50 ccm weiter verarbeitet. Die Correctur fällt hier fort. *Kühn.*

A. F. Holleman. Ueber die wechselseitige Umwandlung der Rechtsweinsäure, Traubensäure und inactiven Weinsäure [Antiweinsäure] [1]. — Diese von Jungfleisch entdeckte Umwandlung ist bisher nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen (155 bis 175°) studirt worden, weil sie unter den gewählten Bedingungen erst bei 155° beginnt und darüber schon starke Zersetzung der Säuren eintritt. Aufserdem fehlt es an einer genügenden Methode zur quantitativen Trennung der drei Säuren, sowie an einer Methode zur Auffindung auch kleiner Mengen jeder der drei Säuren in Gemischen. Diese Methoden mufsten also zunächst geschaffen werden. 1. Zum *quantitativen Nachweis* erwies sich die *mikroskopische Krystallform* der *Calciumsalze* als geeignet, die näher beschrieben und durch Photogramme veranschaulicht wird. 2. Die *quantitative Analyse* wird folgendermafsen ausgeführt: Das Gemisch der freien Säuren wird auf dem Wasserbade concentrirt bis zum Beginn der Krystallisation. Am nächsten Tage ist die Traubensäure vollständig auskrystallisirt und wird sorgfältig abgesogen. Das syrupöse Filtrat wird etwas verdünnt, eine Hälfte mit Kali neutralisirt, die andere dazu gefügt; es scheidet sich saures Kaliumtartrat ab. Am folgenden Tage wird dieses abfiltrirt, einmal mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, verdünnt, aufgekocht und mit Chlorcalcium versetzt: das ausgeschiedene Calciumantitartrat wird am nächsten Tage abfiltrirt. — Vor den Versuchen mit den freien Säuren wurde ein solcher mit dem *Diisobutylester* der Rechtsweinsäure (Siedep. 323 bis 325°) gemacht; bei 72 stündigem Erhitzen auf 200° trat jedoch aufser Bräunung und geringer Verseifung keine Veränderung ein. Es schien daher, dafs die Wasserstoffionen der Säure die Umwandlung erleichtern, wofür auch spricht, dafs sich nach Dessaignes [2]) aus Weinsäure schon

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 66—85; das Experimentelle in Gemeinschaft mit J. Boeseken. — [2]) JB. f. 1863, S. 381.

bei längerem Kochen mit Salzsäure Antiweinsäure und Traubensäure bilden. Diese Voraussetzung wurde durch die nun folgenden Versuche bestätigt, bei denen je 6 g der einzelnen Säuren mit 4 ccm normaler *Salzsäure* in zugeschmolzenen Röhren auf 109, 120, 130, 140 und 155° erhitzt wurden. Die Dauer des Erhitzens betrug bei den einzelnen Versuchen 42 bis 120 Stunden. Aus den in Tabellen dargestellten Resultaten ergiebt sich Folgendes: 1. Beim Erhitzen der *Weinsäure* tritt zuerst *Antiweinsäure* auf (beobachtetes Maximum 18 Proc.), später erst *Traubensäure* (Maximum 6,7 Proc.); trotzdem *kann* man annehmen, dafs die Traubensäure direct aus der Weinsäure ohne das Mittelglied der Antiweinsäure entstehe. 2. Aus Traubensäure wurden im Maximum (bei 140°) 19 Proc. Antiweinsäure erhalten [1]. 3. Aus Antiweinsäure wurden bis zu 10 Proc. Traubensäure gebildet [bei 140°] [1]. Bei 2. und 3. wurde Rechtsweinsäure *nicht* gebildet. Stets trat mit zunehmender Temperatur und Dauer des Erhitzens steigende Färbung und Bildung von Kohlensäure ein. — Ebenso wie durch das Wasserstoffion wird auch durch das Hydroxylion die Bildung von Antiweinsäure und Traubensäure aus Weinsäure befördert. G. Meifsner [2]) hat hierüber schon experimentirt und giebt an, dafs sich beim Erhitzen mit Alkali Traubensäure, aber nur sehr wenig Mesoweinsäure bilde. Letzteres ist unrichtig. Bei Einhaltung der Vorschrift von Meifsner (Kochen von 100 g Weinsäure mit 350 g Aetznatron und 700 g Wasser am Rückflufskühler) waren nach der ersten Stunde 15 Proc. Traubensäure und 20 Proc. Antiweinsäure vorhanden [3], nach der zweiten 46,3 Proc. Traubensäure und 31,5 Proc. Antiweinsäure; zugleich war nun alle Weinsäure verschwunden. Beim weiteren Erhitzen nahm die Menge der Traubensäure noch zu, die der Antiweinsäure nur wenig ab (bis auf 59 bezw. 28 Proc. nach sieben Stunden; in der achten trat schon stärkere Zersetzung ein, doch stieg die Traubensäure noch auf 61,6 Proc.). Es ergiebt sich hieraus eine einfache Darstellungsweise der Antiweinsäure und Traubensäure aus Weinsäure. In den angefügten theoretischen Betrachtungen findet der Verfasser eine Erklärung für die frühere Bildung der Antiweinsäure aus Weinsäure darin, dafs zu dieser Umwandlung der Platzwechsel von H und OH nur an *einem* asymmetrischen C-Atom erforderlich

[1]) Die auf 155° erhitzte Röhre explodirte beim Oeffnen. — [2]) JB. f. 1897, S. 1296. — [3]) Die Analyse geschah hier durch Abscheidung der Säuren als Ca-Salz, Zersetzung desselben mit Schwefelsäure und Alkohol und weitere Behandlung der freien Säuren wie oben.

ist, dagegen zur Bildung von Traubensäure bei der Hälfte der Weinsäure an beiden asymmetrischen C-Atomen. *S.*

J. Boeseken. Einwirkung verdünnter und concentrirter Aetzlaugen auf Rechtsweinsäure[1]). — Im Anschlufs an die Untersuchung von Holleman[2]) hat der Verfasser geprüft, ob auch verdünntere Aetznatronlösungen die Umwandlung der *Rechtsweinsäure* in *Antiweinsäure* und *Traubensäure* bewirken. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen, die im Liter 1 g-Mol. neutrales Natrium-d-tartrat und aufserdem 0, $^1/_{10}$, 1, 2, 3 g-Mol. Natronhydrat enthielten, längere Zeit gekocht (die drei ersten Lösungen 96, die vierte 32, die fünfte 16 Stunden lang) und von Zeit zu Zeit Proben untersucht, zugleich jedes Mal durch Bestimmung der Drehung der mit HCl neutralisirten und mit Kohle entfärbten Lösung die Abnahme der Weinsäure verfolgt. Es ergab sich aus den tabellarisch wiedergegebenen Versuchen, dafs auch in den schwächeren Laugen zuerst Antiweinsäure auftritt (diese wurde auch in der *neutralen* Lösung nach 72 Stunden constatirt), erst später Traubensäure, und dafs die Schnelligkeit der Umwandlung mit der Menge des Alkalis zunimmt. (Es wurde ferner festgestellt, dafs sich Antiweinsäure unter denselben Umständen auch aus Traubensäure bildet.) Sobald sich Traubensäure zu bilden anfängt, vermindert sich die Antiweinsäure, aber langsamer, als die Traubensäure zunimmt, woraus Verfasser schliefst, dafs sich dieser Ueberschufs an letzterer direct aus Weinsäure bildet. *S.*

Albert Brion. Ueber die Oxydation der stereoisomeren Weinsäuren im thierischen Organismus[3]). — Die *Rechtsweinsäure* wird nur theilweise im thierischen Organismus oxydirt, während solche Stoffe, bei deren oxydativem Abbau Weinsäure als Zwischenproduct zu erwarten ist, wie Erythrit, Bernsteinsäure und Aepfelsäure, sich völlig verbrennbar zeigen. Verfasser untersuchte nun die Verbrennbarkeit der bisher nicht in Anwendung gekommenen *Linksweinsäure*, *Traubensäure* und *Mesoweinsäure* im Organismus eines Hundes. Dabei zeigte sich, das Linksweinsäure und Mesoweinsäure fast vollständig und die Traubensäure am wenigsten abgebaut werden. Der Umstand, dafs die Traubensäure weniger angreifbar erscheint als ihre Componenten, deutet darauf hin, dafs sie beim Durchgang durch den Thierkörper keine Zerlegung erfährt. Die Frage nach dem letzten Grunde des ungleichen Ver-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 224—230. — [2]) Siehe den vorigen Artikel. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 283—295.

haltens der Weinsäuren im thierischen Organismus ist einer exacten Beantwortung vorläufig nicht zugänglich. *Kühn.*

James Wyllie Rodger und J. S. Strafford Brame. Die optischen Drehungen von Methyl- und Aethyltartraten[1]. — Das Drehungsvermögen der durch Einwirkung von *Alkyljodid* auf *Silbertartrat* dargestellten *Weinsäureester* ist stärker als das der Ester, die aus *Säure* und *Alkohol* im geschlossenen Rohr oder aus Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt sind. Aehnliche Unterschiede wurden von Walker bei *Lactaten* und von Purdie und Williamson bei *Malaten* und *Lactaten* beobachtet. Bei den *Tartraten* sind die Unterschiede der Drehungen aber weit gröfser als bei den Lactaten und Malaten. Die Drehung verschiedener Proben der aus dem Silbersalze dargestellten Ester ist auch beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen keineswegs constant. Dagegen wurden bei der Verseifung von *Methyltartrat* von sehr verschiedenem Drehungsvermögen Producte von gleichem Drehungsvermögen erhalten. Die Analysen und die Brechungsindices der *Methyl-* und *Aethyltartrate* verschiedener Activität ergaben keinen Unterschied. Man könnte annehmen, dafs die geringere Activität der aus Säure und Alkohol durch Chlorwasserstoff oder im geschlossenen Rohr dargestellten Ester auf theilweise *Racemirung* zurückzuführen sei. Dagegen spricht aber die Constanz der Drehung bei Präparaten, die nach verschiedenen Methoden und von verschiedener Seite dargestellt wurden. Unwahrscheinlich ist auch die Annahme, dafs die aus dem Silbersalz hervorgegangenen Ester denen anderer Provenienz isomer sind. Ueberzeugender ist die von Purdie und Lander gegebene Erklärung, wonach das abnorm hohe Drehungsvermögen der aus dem Silbersalze dargestellten Ester auf Bildung von Estern von *Alkoxysäuren* zurückzuführen ist. Diese Ester müfsten aber sehr stark activ sein, um die abnorm hohen Drehungen zu erklären, da ihre Menge so klein ist, dafs sie durch die Analyse nicht nachgewiesen werden können. *Kn.*

Percy Frankland und Thomas Stewart Patterson. Einflufs der Mono-, Di- und Trichloracetylgruppen auf das Drehungsvermögen von Methyl- und Aethylglyceraten und Tartraten[2]. — Um den Einflufs von *Halogenen*, die von dem asymmetrischen Kohlenstoff weit entfernt sind, auf das Drehungsvermögen zu untersuchen, wurden die *Mono-, Di- und Trichloracetylgruppe* in die

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 301—306; Chem. News 77, 163. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 181—202; Chem. News 77, 80.

Methyl- und *Aethylester* der *Weinsäure* und *Glycerinsäure* eingeführt. Die Säurechloride wurden durch Erhitzen der halogensubstituirten Essigsäuren mit Phosphorsäureanhydrid im Chlorwasserstoffstrome dargestellt. Es konnten in der Regel zwei Acidylgruppen eingeführt werden; nur bei den Tartraten gelang es nicht, mehr als eine Trichloracetylgruppe einzuführen. Folgende Drehungsvermögen, Siedepunkte bei den angegebenen Drucken und Schmelzpunkte der Verbindungen wurden bestimmt:

	$[\alpha]_D^{15}$ Grade	$[\alpha]_D^{100}$ Grade	mm	Siedep. Grad	Schmelzp. Grad
Methylglycerat	— 4,80	— 8,31	—	—	—
Methyldiacetylglycerat	— 12,04	— 19,24	—	—	—
Methyldimonochloracetylglycerat	— 12,91	— 17,99	15	197	43—44
Methyldidichloracetylglycerat	— 13,96	— 17,18	20	207	—
Methylditrichloracetylglycerat	— 14,20	— 15,30	15	199—200	—
Aethylglycerat	— 9,18	— 12,55	—	—	—
Aethyldiacetylglycerat	— 16,31	— 23,09	—	—	—
Aethyldimonochloracetylglycerat	— 16,80	— 22,08	15	198	—
Aethyldidichloracetylglycerat	— 18,20	— 21,10	15	203	—
Aethylditrichloracetylglycerat	— 18,70	— 18,40	15	202	—
Methyltartrat	+ 2,14	+ 5,99	—	—	48
Methyldiacetyltartrat	—	—	—	—	103
Methyldimonochloracetyltartrat	— 0,62	+ 2,57	18	217	55
Methyldidichloracetyltartrat	+ 11,9	+ 10,9	15	220—221	64—65
Methylmonotrichloracetyltartrat	+ 8,4	+ 10,15	—	—	79—80
Aethyltartrat	+ 7,66	+ 13,29	—	—	—
Aethyldiacetyltartrat	—	—	—	—	66,5
Aethyldimonochloracetyltartrat	+ 7,67	+ 11,81	15	217	27
Aethyldidichloracetyltartrat	+ 16,3	+ 17,08	15	225	—
Aethylmonotrichloracetyltartrat	+ 15,5	+ 17,6	16	185	—

Die Angaben für die Drehungen der Methyl- und Aethylglycerate und Diacetylglycerate wurden aus den Zahlen von Frankland und Mac Gregor[1]) berechnet. $[\alpha]_D^{25}$ des *Methyldiacetyltartrats* ist in der Lösung in absolutem Alkohol — 15,1°. Da die Angaben

[1]) JB. f. 1894, S. 731.

von Freundler über das Drehungsvermögen der Methyl- und Aethylester der *Dimonochloracetylweinsäure* den Bestimmungen der Verfasser widersprechen, wurden diese Verbindungen nochmals dargestellt, ergaben aber die gleichen Resultate wie früher. *Kn.*

Percy Frankland und Andrew Turnbull. Die Drehung der Aethyl- und Methyldimonochloracetyltartrate [1]). — Der Aethylester wurde zweimal unter Benutzung verschiedener Präparate von *Monochloracetylchlorid* und *Aethyltartrat* dargestellt; die Producte zeigten $[\alpha]_D^{20} + 7,90^0$ und $[\alpha]_D^{20} + 7,76^0$. Nach der Krystallisation des Esters, Schmelzp. 27°, ergab sich $[\alpha]_D^{20} + 7,61^0$. — Der Methylester (Schmelzp. 55°), der gleichfalls wiederholt dargestellt wurde, ergab $[\alpha]_D^{20} - 0,68^0$. — Der *Monomonochloracetylweinsäureäthylester* zeigt $[\alpha]_D^{20} + 11,44^0$. Es ist möglich, dafs die von Freundler gefundenen höheren Werthe für den *Dimonochloracetylweinsäureäthylester* auf Beimengung des Monoesters zurückzuführen sind. *Kn.*

Percy Frankland und J. Mac Crae. Stellungsisomerie und optische Activität: Vergleich der Drehungsvermögen von Diäthylmonobenzoyl- und Diäthylmonotoluyltartraten [2]). — Nach den bisherigen Erfahrungen wird das Drehungsvermögen einer Verbindung durch Eintritt einer *o-Toluylgruppe* am wenigsten, durch Eintritt einer *p-Toluylgruppe* am meisten beeinflufst. Die *Benzoylgruppe* übt bald einen gröfseren, bald einen geringeren Einflufs aus als die Toluylgruppen. Zur weiteren Feststellung des Einflusses der vier Gruppen wurden die folgenden Stoffe in grofsem Temperaturintervall als homogene Flüssigkeiten untersucht:

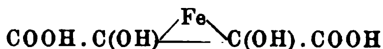
Diäthyltartrat	$[\alpha]_D^{20} + 7,66^0$	$[\alpha]_D^{100} + 15,77^0$
Diäthylmonobenzoyltartrat	$[\alpha]_D^{24} + 20,71^0$	$[\alpha]_D^{100} + 17,69^0$
Diäthyl-o-toluyltartrat	$[\alpha]_D^{20} + 11,82^0$	$[\alpha]_D^{100} + 10,88^0$
Diäthyl-m-toluyltartrat	$[\alpha]_D^{20} + 13,59^0$	$[\alpha]_D^{100} + 12,57^0$
Diäthyl-p-toluyltartrat		$[\alpha]_D^{100} + 15,85^0$

Die Rechtsdrehung des *Diäthyltartrats* steigt also bei der Erwärmung, während das Drehungsvermögen der substituirten Diäthyltartrate sinkt. In Eisessiglösung besitzt *Benzoyltartrat* niedrigere Drehung als *p-Toluyltartrat*, sonst ist die Reihenfolge der Drehungen in Eisessig die nämliche wie bei den homogenen Flüssigkeiten. Immer aber ist die Drehung der gelösten Substanz niedriger als

[1]) Chem. Soc. J. 73, 203—208; Chem. News 77, 80. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 307—329; Chem. News 77, 162.

die der reinen Flüssigkeit. Da in Benzol das Drehungsvermögen noch geringer ist, in Benzol aber die Stoffe wahrscheinlich eher associirt sind als in Eisessig, so kann man die stärkere Drehung der homogenen Flüssigkeiten nicht darauf zurückführen, dafs sie stärker associirt sind. *Kn.*

Henry J. Horstman Fenton. Ueber die Oxydation gewisser Säuren in Gegenwart von Eisen [1]). — Es hat sich gezeigt, dafs bei der Oxydation von *Weinsäure* bei Gegenwart von Eisenoxydul [2]) aus 1 Mol. Säure 2 At. Wasserstoff unter Bildung von *Dioxymaleïnsäure* abgespalten werden. Das beste Oxydationsmittel ist Wasserstoffsuperoxyd. Aber auch Chlor, Brom, Hypochlorite, atmosphärischer Sauerstoff bei Sonnenlicht können zur Anwendung gelangen. Die Anwesenheit des Eisens ist wesentlich. Allein seine Menge scheint in keiner Beziehung zur Ausbeute zu stehen. Es scheint also eine *katalytische* Reaction vorzuliegen. Da die Dioxymaleïnsäure beim Erhitzen mit Wasser Glycolaldehyd liefert und dieser Stoff sich rasch zu einer Hexose umwandelt, so kann das Studium dieser Vorgänge Aufklärungen hinsichtlich der natürlichen Bildung der Kohlehydrate bringen. — Die Bildung der Dioxymaleïnsäure aus Weinsäure wird wahrscheinlich durch den Austritt der beiden intraradicalen Wasserstoffatome hervorgerufen: $C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2 - H_2 = C_2(OH)_2(COOH)_2$. Zwar sollte aus Rechtsweinsäure eine fumaroide statt einer maleïnoiden Form erwartet werden; aber die Annahme einer Umlagerung während der Reaction ist durch viele analoge Fälle begründet. — Zur Erklärung der Rolle des Eisens bei der Reaction stellt Verfasser folgende Hypothese auf. Die beiden intraradicalen Wasserstoffatome der Weinsäure haben in Folge der Nachbarschaft der Carboxyl- und Hydroxylgruppe schwach sauren Charakter. Sie können durch 1 At. zweiwerthigen Eisens unter Bildung der Verbindung



ersetzt werden. Unter Addition des Oxydationsmittels nimmt das Eisen dreiwerthigen Charakter an und kann nicht länger festgehalten werden. Es bildet sich eine ungesättigte Säure, und das Eisen geht als Ferrisalz in Lösung. Dioxymaleïnsäure reducirt aber Eisensalze in der Kälte, so dafs Eisenoxydul unter Verlust eines Theiles der Säure regenerirt wird. — Es wurden eine grofse Anzahl von Säuren hinsichtlich ihres Verhaltens nach dieser Richtung untersucht. Aufser allen geprüften nicht hydroxylirten

[1]) Chem. News 77, 234. — [2]) JB. f. 1897, S. 1296.

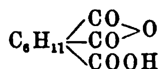
Säuren gaben Milchsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Tartronsäure negative Resultate; *Mucon-* und *Saccharinsäure* aber, die mehr als eine CH(OH)-Gruppe in der Molekel besitzen, geben in der Kälte mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisen eine intensive Violettfärbung. Die Oxydationsproducte scheinen indessen ebenso unbeständig zu sein wie Dioxymaleïnsäure. *Kn.*

Sidney Skinner. Affinitätsconstanten der Dioxymaleïnsäure, Dioxyfumarsäure, Dioxyweinsäure und Tartronsäure [1]). — Abgesehen von der *Tartronsäure* macht die Bestimmung der Leitfähigkeit dieser Säuren wegen ihrer Zersetzlichkeit in wässeriger Lösung Schwierigkeiten. Für die *Dioxymaleïnsäure* ergiebt sich 100 K bei 25° = 7,2. *Dioxyfumarsäure*: 100 K bei 25° = circa 8,2. *Dioxyweinsäure*: 100 K = 1,24. *Tartronsäure*: K = 0,5. Die Constanten wurden mit denen der Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure und Weinsäure verglichen. Die Affinitätsconstante nimmt durch Einführung einer Hydroxylgruppe zu. Sie ist bei den niedrigeren Gliedern höher als bei den höheren derselben Reihe und bei den ungesättigten höher als bei den entsprechenden gesättigten Säuren. *Kn.*

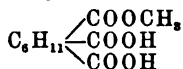
Ossian Aschan. Neue Beobachtungen über Camphoronsäure. [Erste Abhandlung] [2]). — Verfasser hat bereits früher [3]) einige Beobachtungen über die Camphoronsäure mitgetheilt. Durch die von Perkin jun. und Thorpe [4]) durchgeführte Synthese der inactiven Camphoronsäure und die Identität der synthetischen mit der natürlichen Säure wurde die Frage nach der Constitution der Camphoronsäure entschieden, und zwar zu Gunsten der Auffassung Bredt's [5]). Die neuen vom Verfasser erhaltenen Resultate ergänzen resp. berichtigen die Beobachtungen anderer Forscher. 1. *Eigenschaften der Camphoronsäure.* Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen, voluminösen Nadeln oder in grofsen, wasserklaren, körnigen Krystallen und zeigt $[\alpha]_j = -27,2^0$ bei 17,3°; die fein pulverisirte Substanz schmilzt bei 158°; gröfsere Krystalle schmolzen erst bei 167° bis 168°. 2. *Zur Stereochemie der Camphoronsäure.* Die nach der Formel $(CH_3)_2C(CO_2H).{}^*C(CH_3)(CO_2H).CH_2.COOH$ constituirte Camphoronsäure enthält nur ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom (in der Formel mit einem Stern bezeichnet) und tritt daher in nur zwei optisch activen und einer inactiven, racemischen Form auf, die thatsächlich sämmtlich bekannt sind. Auch die Ester, Amide, Chloride, die Anhydro-

[1]) Chem. Soc. J. 73, 483—490. — [2]) Ann. Chem. 302, 51—76. — [3]) Ber. 28, 16; JB. f. 1895, S. 1230, 1232. — [4]) Chem. Soc. J. 71, 1169; JB. f. 1897, S. 1309. — [5]) Ber. 26, 3047; JB. f. 1894, S. 1721 ff.

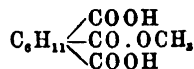
säure u. s. w. können in zwei activen Formen auftreten. Es gelang nicht, durch Erhitzen mit 5 proc. Salzsäure auf 210° oder mit 2,5 proc. auf 240° die l-Camphoronsäure in die i-Säure umzuwandeln. Dagegen wurde die Drehung bei Anwendung einer 50 proc. Pyridinlösung bei 180° nach neun Stunden um etwa ein Viertel vermindert. 3. *Die Anhydrocamphoronsäure.* Dieser Körper kann aus Wasser umkrystallisirt werden, er löst sich in überschüssiger Sodalösung auf und scheidet sich auf Zusatz von Säuren wieder unverändert ab. Beim Kochen mit Wasser, sowie auch nach etwa 24 stündigem Stehen unter Wasser wird die Anhydrosäure allmählich in Camphoronsäure zurückverwandelt. Um nachzuweisen, ob mehrere Anhydrocamphoronsäuren bestehen, hat Verfasser die Säure nach den Methoden von Kachler und Spitzer[1]), Hefs[2]) und Bredt[3]), sowie durch blofses Erhitzen der Camphoronsäure auf circa 200° und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf trockene Camphoronsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Durch die Resultate des Verfassers gewinnt die Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dafs man beim Arbeiten in verschiedener Weise immer dieselbe Anhydrocamphoronsäure erhält. 4. *Monomethylester der Camphoronsäure.* Beim Behandeln von Anhydrocamphoronsäure mit Natriummethylatlösung hat Verfasser als Hauptproduct einen aus wenig Wasser in Prismen oder in Nadeln krystallisirenden Monomethylester vom Schmelzp. 141 bis 142° und als Nebenproduct ein in Nadeln krystallisirendes, noch nicht isolirtes Product erhalten, welches wahrscheinlich den structurisomeren Monomethylester darstellt:



Anhydrocamphoronsäure



I. Monomethylester



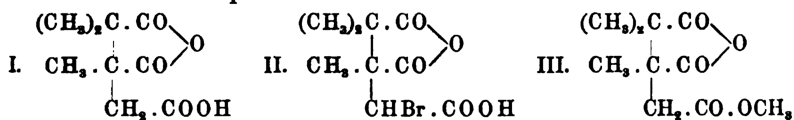
II. Monomethylester.

Der Methylester vom Schmelzp. 141 bis 142° ist mit dem bei 125 bis 126° schmelzenden, von Bredt (l. c.) in nicht ganz reinem Zustande dargestellten Ester identisch. Der Körper ist in heifsem Wasser leicht löslich und wird durch Wasser nur allmählich verseift. 5. *Ueber α- und β-Anhydrocamphoronsäuremethylester.* Die Identität des vom Verfasser erhaltenen Anhydromethylesters mit dem Bredt'schen β-Anhydroester beweist, dafs die beiden Anhydrocamphoronsäurechloride von Bredt nicht stereoisomer, sondern structurisomer sind. Der β-Anhydromethylester kann sich nicht von einem normalen Anhydrocamphoronsäurechlorid

---

[1]) Monatsh. Chem. 6, 186; JB. f. 1885, S. 1523 ff. — [2]) Ber. 28, 2688; JB. f. 1895, S. 1234. — [3]) Ann. Chem. 292, 87; JB. f. 1897, S. 1301 ff.

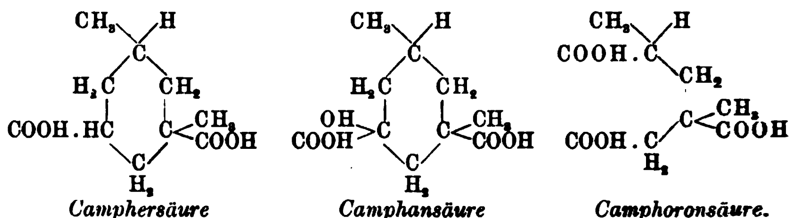
herleiten. Um die Frage zu prüfen, ob der α-Anhydroester von Bredt ein Derivat der gewöhnlichen Anhydrocamphoronsäure ist, versuchte Verfasser, von dieser Säure ausgehend, den entsprechenden Methylester zu bereiten. Durch Kochen der benzolischen Lösung der Anhydrocamphoronsäure mit Natriumdraht entsteht ein Natriumsalz (lockere, krystallinische, etwas glänzende Masse), welches durch Erhitzen mit Methyljodid auf 135 bis 140° ein Gemisch der beiden Anhydroester Bredt's liefert. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man von einer nach der Methode von Bredt (l. c.) dargestellten Anhydrosäure ausgeht. Die Ester werden durch Erhitzen nicht in einander umgewandelt. Verfasser constatirte ferner, dafs beide Ester monomolekular sind, und dafs der α-Anhydroester nicht die racemische Form des β-Anhydroesters darstellt. Auch das Silbersalz der Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{11}O_5Ag$, welches mikroskopische, aus Blättchen bestehende Krystallaggregate bildet, liefert beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbade ein Gemenge der beiden Anhydromethylester. Verfasser nimmt an, dafs die anhydrische Bindung innerhalb der Anhydrocamphoronsäure labil ist. Auf dieselbe Ursache ist auch die von Bredt beobachtete Bildung zweier verschiedener Anhydrocamphoronsäurechloride zurückzuführen. Die beiden Anhydroester liefern beim Behandeln mit einer methylalkoholischen Lösung von Natrium zwei verschiedene ölige *Camphoronsäuredimethylester*, $COOH.C_6H_{11}(COOCH_3)_2$. Der aus dem α-Anhydroester erhaltene Dimethylester giebt beim Erhitzen unter Methylalkoholabspaltung den bei 138 bis 139° schmelzenden α-Anhydroester. Aus dem aus β-Anhydroester erhaltenen Dimethylester entsteht beim Erhitzen ebenfalls unter Methylalkoholabspaltung viel β-Anhydroester vom Schmelzp. 45° neben wenig α-Anhydroester. Aus diesen Versuchen geht nach Verfasser hervor, dafs bei den beiden Anhydrocamphoronsäureestern Structurisomerie und nicht eine bisher unbekannte Art Stereoisomerie vorliegt. 6. *Zur Constitution der Anhydrocamphoronsäure und ihrer α- resp. β-Monomethylester.* Der Anhydrocamphoronsäure kommt nach Verfasser die Formel I, der Bromanhydrocamphoronsäure die Formel II, dem α-Anhydromethylester vom Schmelzp. 138° die Formel III zu:



Die Constitution des β-Anhydroesters bleibt noch aufzuklären.

Min.

Samuel Barnett Schryver. Synthese einer Isomeren der Camphoronsäure [1]). — Der *Camphersäure*, *Camphansäure* und *Camphoronsäure* kommen nach Ansicht des Verfassers folgende Formeln zu:



Camphersäure *Camphansäure* *Camphoronsäure.*

Zur Darstellung von Camphoronsäure wurde *Methylacrylsäureester* mit *Natriummethylmalonsäureester* erhitzt und das Reactionsproduct der Einwirkung von *Jodessigester* unterworfen und hydrolysirt:

1. $CH_2:C(CH_3).COOC_2H_5 + CH_3.CNa(COOC_2H_5)_2 = CH_3.C(COOC_2H_5)_2$
$.CH_2.CNa(CH_3).COOC_2H_5$.

2. $CH_3.C(COOC_2H_5)_2.CH_2.CNa(CH_3).COOC_2H_5 + CH_2J.COOC_2H_5$
$= CH_3.C(COOC_2H_5)_2.CH_2.C(CH_3)(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5 + NaJ$.

3. $CH_3.C(COOC_2H_5)_2.CH_2.C(CH_3)(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5 + 4H_2O = COOH$
$..CH.(CH_3).CH_2.C(CH_3)(COOH).CH_2.COOH + 4C_2H_5OH + CO_2$.

Der Methylacrylsäureäthylester wurde aus *Oxyisobuttersäureester*, Siedep. 145 bis 155°, durch Einwirkung von PCl_5 gewonnen, der Oxyisobuttersäureester aus Säure, Alkohol und HCl dargestellt. Die als Endproduct erhaltene isomere Camphoronsäure ist von syrupöser Consistenz. Sie wird durch concentrirte Salpetersäure zu einer Säure $C_9H_{14}O_7$ oxydirt, weiſse Krystalle, Schmelzp. 137°. *Kn.*

Max Guthzeit. Ueber Tautomerieformen des Isaconitsäureesters ($\omega_2 \Delta \omega_1$-Propentricarbonsäureesters) und (als vorläufige Mittheilung) auch des Dicarboxylglutaconsäureesters ($\omega_2 \Delta \omega_2$-Propantetracarbonsäureesters [2]). — Der *Isaconitsäureester (Monocarboxylglutaconsäureester)*, welcher aus Aethoxylcumalindicarbonsäureester [3]) zweckmäſsig dargestellt wird, indem man den Cumalinring mit ganz verdünnter Alkalilösung spaltet und die entstehende gelbe Lösung ansäuert und ausäthert, geht bei jahrelangem Aufbewahren in ein gelbes, sehr dickflüssiges Oel über, welches die charakteristische Blaufärbung des frischen Esters mit ätherischer oder wässeriger Eisenchloridchloridlösung in alkoholischer Mischung nicht mehr giebt und noch mehrere andere Unterschiede zeigt (siehe unten). Sehr schnell kann diese Umwandlung

---

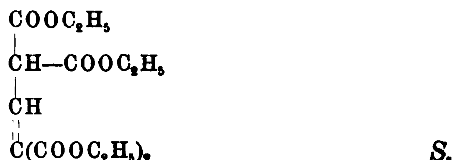
[1]) Chem. Soc. J. 73, 68—71. — [2]) Ber. 31, 2753—2758. — [3]) Guthzeit und Dressel, JB. f. 1890, S. 1491.

durch Zusatz einiger Tropfen Piperidin hervorgerufen werden, wobei sich starke Erwärmung zeigt. Verfasser hält den frischen Ester für die Enolform, den veränderten für die Ketoform oder den echten Ester. Letzterer kann wieder in die Enolform zurückgeführt werden, indem man seine alkoholische Lösung mit überschüssiger Natriumäthylatlösung versetzt, die entstandene gelbe Flüssigkeit mit Salzsäure entfärbt, mit Wasser verdünnt, ausäthert und die ätherische Lösung verdunstet. Beide besitzen dasselbe Molekulargewicht.

	Unterschiede der	
	Ketoform $COOC_2H_5$ $\mid$ $CH—COOC_2H_5$ $\mid$ CH $\|$ $CH—COOC_2H_4$	Enolform $COOC_2H_5$ $\mid$ $C{=}C{<}{OH \atop OC_2H_5}$ $\mid$ CH $\|$ $CH—COOC_2H_5$
Aussehen	Sehr dickflüssiges, stark gelbes Oel	Dünnflüssigeres, farbloses Liquidun
$d^{20^0}_{20^0}$	1,1432	1,1291
Innere Reibung bei 22° (Wasser = 1)	Etwa 300	Etwa 200
Absorption elektrischer Wellen [1])	Nur sehr wenig vorhanden	Sehr stark
Flüchtigkeit	Nicht ohne Zersetzung destillirbar	Destillirt, sorgfältig getrocknet, bei 178 bis 180° (20 mm) als wasserhelles Oel
Aetherische $FeCl_3$-Lösung	Keine Farbenänderung	Schön tiefblaue Färbung
Schütteln mit wässeriger Kupferacetatlösung	Auch nach mehreren Stunden keine Einwirkung; Benzol- oder Aetherauszug farblos.	Fast momentan grüne Emulsion; Benzol- oder Aetherauszug hellbräunlich. Bei längerer Einwirkung schleimige, gelbbraune Ausscheidung
Ueberschüssige Sodalösung	Färbt sich, mit 1 oder 2 Tropfen durchgeschüttelt, sehr langsam gelb	Wird unter denselben Umständen sofort gelb
Alkalilauge	Wird sofort zunehmend gelb gefärbt	Sofort intensive Gelbfärbung

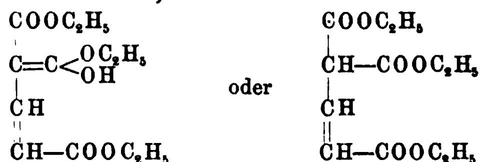
[1]) Vgl. Drude, JB. f. 1897, S. 246 ff.

Aus *Dicarboxylglutaconsäureester* scheiden sich bei jahrelangem Stehen hübsche Kryställchen vom Schmelzp. 101 bis 102° in kleiner Menge aus, deren alkoholische Lösung mit ätherischem Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr giebt, aber nach Zusatz von Natriumäthylat (wodurch Gelbfärbung eintritt), Ansäuern und Ausäthern ein Oel geben, das die Eisenchloridreaction wieder zeigt und mit Kupferacetat einen gelbgrünlichen Niederschlag giebt. Dieselben Krystalle können, aber nur in sehr kleiner Menge, mit Piperidin gewonnen werden. Wahrscheinlich liegt in ihnen die *Ketoform des Dicarboxylglutaconsäureesters* vor:



S.

M. Guthzeit und L. Laska [1]). Ueber Isaconitsäuretriäthylester [ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureester] [2]). — Ueber die Darstellung [3]) des *Isaconitsäureesters* (Monocarboxylglutaconsäureesters), dem die Formel [4])

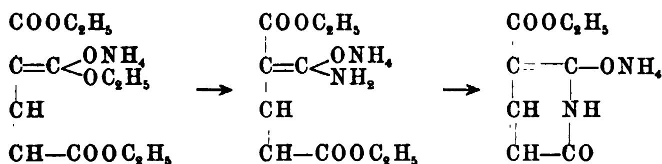


zukommt, werden nähere Angaben gemacht. Er enthält ein Wasserstoffatom, das durch stark positive Metalle ersetzt werden kann. Um *Natriumisaconitsäureester*, $C_{12}H_{17}O_6Na$, zu erhalten, wird eine Lösung von 0,44 g Natrium in 7 ccm Alkohol mit 50 ccm Aether versetzt und mit einer Lösung von 5 g Ester in wenig Aether vermischt; auf Zusatz von viel Petroläther fällt das Natriumsalz als schleimiger Niederschlag aus, der schnell abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wird. Leichtes, röthlichgelbes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether. Die wässerige Lösung giebt Niederschläge mit Cu-, Ag- (Niederschlag schwärzt sich schnell), Cd-, Pb-, Co-, Ni-, Zn-, Ba-Salzen. *Aethylisaconitsäureester* (Siedep.

---

[1]) Inaug.-Diss. 1897. — [2]) J. pr. Chem. [2] 58, 403—441. — [3]) Guthzeit u. Dressel, JB. f. 1890, S. 1493. — [4]) Da die Isolirung der beiden isomeren (Keto- und Enol-)Formen des Esters erst später gelungen ist (siehe M. Guthzeit im vorhergehenden Artikel), so ist „bei den nachstehend beschriebenen Versuchen das Reagiren eines Gemisches anzunehmen“.

176 bis 177° [18 mm] ohne Färbung mit Eisenchlorid) und *Benzylisaconitsäureester* (Siedep. 237 bis 239° [23 mm]) werden aus Isaconitsäureester mit Natriumäthylat und Jodäthyl bezw. Benzylchlorid gewonnen. Die *Verseifung* des Isaconitsäureesters durch Erhitzen mit 10 proc. Salzsäure lieferte als Hauptproduct *Glutaconsäure*, daneben anscheinend Oxyglutarsäure und Butyrolactoncarbonsäure, aber keine Malonsäure; ebenso die Verseifung mit kalter, wässeriger, 20 proc. Kalilauge. Dagegen führte die Verseifung durch 14- bis 16 stündiges Kochen mit Barytlösung zu einer Spaltung in Malonsäure, Ameisensäure und Essigsäure; daneben entstand Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$. Wird Isaconitsäureester mit 3 Thln. Anilin sieben Stunden auf 150° erhitzt, so bildet sich unter Spaltung des Esters *Malonanilid*, $CH_2(CONHC_6H_5)_2$; das daneben zu erwartende Anilinoacrylsäureanilid, $CH(NHC_6H_5)=CH-CO(NHC_6H_5)$ (?), konnte nicht aufgefunden werden, was durch die Zersetzlichkeit derartiger Acrylsäurederivate erklärt wird. Bei achttägigem Stehen einer unter Eiskühlung hergestellten ätherischen Lösung von Isaconitsäureester und Anilin wird ein Additionsproduct, der ölförmige *β-Anilino-α-carboxylglutaconsäureester*, $CH(COOC_2H_5)_2CH(NHC_6H_5)-CH_2-COOC_2H_5$, und durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung dessen *chlorwasserstoffsaures Salz*, $C_{16}H_{25}NO_6.HCl$, in nadelförmigen Krystallen erhalten. Dasselbe schmilzt bei 160°, wird dann wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 176 bis 177°. Wahrscheinlich beruht dies auf Bildung eines Oxychinolinderivates. Auf 150° erhitzt, spaltet der neue Ester Malonester ab, mit Anilin erhitzt, liefert er Malonanilid. Wie Anilin wirkt auch *Aethylamin* spaltend auf den Isaconitsäureester ein, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch *Malondiäthylamid*, $CH_2(CO.NHC_2H_5)_2$, vom Schmelzp. 149° entsteht. *Ammoniak* wirkt in ganz anderer Weise auf Isaconitsäureester; unter keinen Bedingungen tritt Spaltung bezw. Bildung von Malonamid ein, vielmehr entsteht das *Ammoniumsalz des n-Hydro-α-oxy-α'-keto-Δ³,⁵-pyridin-β-carbonsäureesters* nach folgendem Reactionsverlauf (von der Enolformel aus):



Zu seiner Darstellung mischt man unter Kühlung 5 g Isaconitsäureester mit 25 g bei 0° gesättigtem wässerigem Ammoniak und

läfst unter häufigem Umschütteln 16 Stunden stehen, d. h. bis zur Vollendung der nach zwei Stunden beginnenden Ausscheidung, die man absaugt, erst mit starkem Ammoniak, dann mit Alkohol, endlich mit Aether wäscht. Hellgelbes Pulver, das sich oberhalb 200° roth färbt und gegen 215° schmilzt, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in concentrirten Säuren. Beim Verdünnen dieser Lösung mit viel Wasser scheidet sich der *freie Ester* als weifser, flockiger Niederschlag ab, der aus heifsem Aceton in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 183° krystallisirt, unlöslich oder schwer löslich in Wasser, Aether, verdünnten Säuren, wässerigem Ammoniak und Natronlauge. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blutroth, Pikrinsäure giebt keine Fällung. Das in mäfsig warmem Wasser gelöste Ammoniumsalz giebt Niederschläge mit Ag-, Cu-, Pb-, Zn-, Ba- und Mg-Salzen. Natriumcarbonat löst erst in der Wärme, beim Erkalten fällt eine Na-Verbindung aus. Die Schmelze mit Phtalsäureanhydrid giebt mit Wasser eine rothe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak prachtvoll blau fluorescirt [1]). Die Substanz ist nur schwach basisch, ihre salzsaure Lösung hinterläfst beim Verdunsten über Natronkalk ein chlorfreies Product. Das *Silbersalz*, $C_8H_8NO_4Ag$, erhält man durch Lösen des Esters in wenig siedendem Alkohol, Zusatz der berechneten Menge Natriumäthylat, Absaugen, Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit Silbernitrat. Es ist weifs und lichtbeständig. Durch Jodäthyl in ätherischer Lösung wird daraus der *Aethylester*, $COOC_2H_5C{=}C(OC_2H_5){-}NH{-}CO{-}CH{=}CH$ (Ringschluss zwischen den beiden C), erhalten, der aus heifsem Petroläther krystallisirt, bei 66 bis 67° schmilzt und sich in den üblichen Solventien aufser Wasser leicht löst. Eisenchlorid färbt seine Lösung nur hellgelbroth; durch längeres Kochen mit Alkohol wird er nicht verändert. Die freie ***n-Hydro-α-oxy-α'-keto-$\Delta^{3,5}$-pyridin-β-carbonsäure***, $C_6H_5NO_4$, wird durch $2^1/_2$ stündiges Erhitzen des ursprünglichen Esters mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Aufgiefsen auf Eis in nadelförmigen Krystallen gewonnen, die im zugeschmolzenen Capillarrohr und auf 180° vorgewärmtem Bade bei 197 bis 198° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Ihre Lösung in wässerigem Ammoniak färbt sich an der Luft bald blau. Die neutrale Ammoniumsalzlösung giebt Niederschläge mit Ag-, Cu-, Pb- und Ba-Lösungen. Das Silbersalz ist leicht zersetzlich. Das *Bleisalz* hat die Formel $C_6H_3NO_4Pb + H_2O$. Mit Eisenchlorid

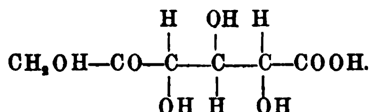
[1]) Vgl. Ruhemann, JB. f. 1893, S. 1761.

entsteht eine purpurviolette Färbung. Mit Brom konnte aus der Säure kein Substitutionsproduct erhalten werden, wohl aber aus dem bei 183° schmelzenden Ester die *Verbindung* $C_8H_8NO_4Br$ als Niederschlag, der auf Zusatz von Brom zu einer Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure entsteht. Durch Erhitzen der freien Säure mit Phosphorchlorid, zuletzt auf 250 bis 260°, wird sie in eine *αα'-Dichlornicotinsäure*, COOH–C=CCl–N=CCl–CH=CH, übergeführt, die aus Petroläther in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 144° krystallisirt und mit der Säure von Seyfferth [1]) identisch zu sein scheint. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_2Cl_2NO_2)_2Ba$ (bei 100° getrocknet), ist leicht löslich, ebenso die Salze von Ca, Cu, Ag, Pb. — Aus dem sehr veränderlichen Filtrat von dem beschriebenen, durch Ammoniak gebildeten Pyridinderivat wurde durch schnelles Eintrocknen, Lösen in concentrirter Salzsäure und Fällen mit Wasser eine Verbindung $C_6H_6N_2O_3$ gewonnen, welche das *Amid der Hydrodioxypyridincarbonsäure*, NH_2CO–C=C(OH)–NH–CO–CH=CH, zu sein scheint. Sie schmilzt bei 206° unter Aufbrausen und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — Benzylisaconitsäureester (siehe oben) wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder wässeriger Barytlösung verseift unter Bildung von *Benzylglutaconsäure*, COOH–CH(C_7H_7)–CH=COOH, vom Schmelzp. 151 bis 152°. Das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ba$ (bei 100° getrocknet), wird aus der vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreiten und stark concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt. Aus Benzylisaconitsäureester und Anilin oder Ammoniak scheinen keine Spaltungsproducte, sondern Pyridinderivate gebildet zu werden. — Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig, bis eine ausgeätherte Probe mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr giebt, wird der Isaconitsäureester zu *α-Monocarboxylglutarsäureester* (*ω_2-ω_1-Propentricarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2CH–CH_2–CH_2$ $–COOC_2H_5$, reducirt. Dies ist zugleich eine bequemere Darstellungsweise als die von Emery [2]). Siedep. 171° (18 mm). Durch Erhitzen des Esters mit gesättigtem alkoholischen Ammoniak auf 110 bis 120° entsteht das *Triamid*, $(CONH_2)_2CH_2–CH_2(NH_2)$, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystallnadeln vom Schmelzp. 181°. — Auf die Schlufsbemerkungen, in denen das Verhalten des Isaconitsäureesters mit dem des Glutaconsäure- und des Dicarboxylglutaconsäureesters eingehend verglichen wird, kann hier nur hingewiesen werden. *S.*

---

[1]) JB. f. 1886, S. 1385. — [2]) JB. f. 1891, S. 1732.

Léon Boutroux. Ueber die Producte der Oxydation der Oxygluconsäure [1]). — G. Bertrand hat nach dem Protocoll der Société chimique vom 11. Nov. 1898 eine reducirende Säure erhalten, deren Calciumsalz dem der *Oxygluconsäure* ähnelt, welche Verfasser als Oxydationsproduct der Gluconsäure und der Glucose durch eine Bacterie in Gegenwart von Kreide aufgefunden hat. Bertrand giebt dieser Säure die Formel



Zur Prüfung dieser Formel, welche auch Verfasser für wahrscheinlich hält, hat er die Säure mit Salpetersäure ($d = 1{,}21$) oxydirt und hierbei vier Säuren erhalten, die er als *Trioxyglutarsäure* (*Calciumsalz*, $C_5H_6O_7Ca + 3H_2O$ und $C_5H_6O_7Ca + 2H_2O$) *Traubensäure* (*Calciumsalz*, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$), *Dioxybuttersäure* [linksdrehend; das *Calciumsalz*, $(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$, und das Baryumsalz sind rechtsdrehend] und *Glyoxalsäure* [*Baryumsalz*, $(C_2H_3O_4)_2Ba + 2H_2O$], anspricht [2]). Er findet hierin die Bestätigung der obigen Formel. *S.*

G. Denigès. Neue sehr empfindliche und specifische Reaction der Citronensäure [3]). — Nach einer Besprechung der bisherigen Methoden beschreibt Verfasser folgendes Verfahren: Man versetzt 5 ccm der 1 bis 3 proc. wässerigen Citronensäurelösung mit 1 ccm Quecksilbersulfatlösung, bereitet aus 5 g HgO, 20 ccm concentrirter H_2SO_4 und 100 ccm destillirtem Wasser, kocht und fügt fünf bis sechs Tropfen 2 proc. Kaliumpermanganatlösung hinzu. Unter Entfärbung der Flüssigkeit bildet sich sogleich eine Trübung, dann ein weifser Niederschlag. Bei sehr verdünnten Citronensäurelösungen genügt ein Tropfen $KMnO_4$, man kann so noch $^1/_2$ mg Citronensäure nachweisen. — Bei *vegetabilischen Säften*, z. B. Citronen- oder Orangesäften, fügt man zu einigen Tropfen des Saftes 4 bis 5 ccm Wasser und 5 bis 6 Tropfen $KMnO_4$ bezw. weniger und verfährt, wie früher angegeben. Bei Gegenwart gröfserer Mengen von Weinsäure löst man 1 g der Säure warm in 50 ccm Wasser, versetzt 5 ccm dieser Lösung nach dem

[1]) Compt. rend. 127, 1224—1227. — [2]) Es mufs bemerkt werden, dafs die Analyse der genannten Salze sich auf die Bestimmung des Metalls und des Wassergehaltes beschränkt, und dafs letztere bei den meisten Salzen um 2 bis fast 3 Proc. kleiner gefunden wurde, als die Formeln verlangen. (*S.*) — [3]) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; J. Pharm. Chim. [6] 7, 487—493; Pharm. Centr.-H. 33, 396.

Abkühlen mit 1 ccm einer 2 proc. $KMnO_4$-Lösung und erwärmt bis zur Braunfärbung. Nach dem Entfärben fügt man 1 ccm $HgSO_4$-Lösung hinzu, erhitzt zum Sieden und erhält eine deutliche weifse Trübung noch bei 0,5 Proc. und selbst weniger Procenten Citronensäure. — Bei *Weinen* giebt man zu 10 ccm 1 bis 1,5 g PbO_2, schüttelt lebhaft, auch nach Zusatz von 2 ccm $HgSO_4$, und filtrirt. Man erhitzt 5 bis 6 ccm des Filtrats zum Kochen und setzt bis zu 10 Tropfen $KMnO_4$-Lösung unter Schütteln zu. Naturweine liefern nur eine äufserst schwache Färbung, indem alle Weine Spuren von Citronensäure (5 bis 6 cg im Liter) enthalten. — Bei *Milch* versetzt man 10 ccm mit 2 ccm einer 5 proc. Natriummetaphosphat- und 3 ccm einer $HgSO_4$-Lösung, schüttelt, filtrirt, erhitzt 5 bis 6 ccm des Filtrats und giebt unter Schütteln tropfenweise $KMnO_4$-Lösung hinzu. — Bei Gegenwart von leicht oxydirbaren Stoffen, wie Essigsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure u. s. w., Glycerin, Gummi, Glucose u. s. w. verwendet man mehr $KMnO_4$. Halogene entfernt man mittelst $AgNO_3$; bei Gegenwart von auf $HgSO_4$ wirkenden Säuren, wie Oxalsäure, erhöht man entweder die Menge des Reactivs, kocht und filtrirt, bevor man $KMnO_4$ hinzu giebt, oder oxydirt zunächst in essigsaurer Lösung mit $KMnO_4$ im Ueberschufs, das man mittelst H_2O_2 reducirt. *Rh.*

A. D. Cook. Eine Methode zur Bereitung streng neutraler Ammoniumcitratlösung [1]). — 740 g käufliche Citronensäure werden unter gutem Umrühren in 1900 ccm 10 proc. Ammoniaklösung gelöst und mit Wasser auf 4 Liter verdünnt. In einer Abdampfschale bleibt die Lösung über Nacht stehen und ist dann völlig neutral. *Gthr.*

Zd. H. Skraup. Ueber die Acetylirung mit Zuhülfenahme von Schwefelsäure [2]). — Verfasser weist gelegentlich einer Bemerkung Thiele's [3]) darauf hin, dafs die *Acetylirung* mittelst *Essigsäureanhydrid* unter Zusatz von *Schwefelsäure* von Franchimont herrührt und in seinem (Skraup's) Laboratorium seit vielen Jahren im Gebrauch ist. Sie verläuft schneller und glatter als andere Verfahren und führt manchmal zum Ziele, wo jene versagen. So wird auf diese Art aus Schleimsäure eine krystallisirte *Tetraacetylschleimsäure* erhalten, während mit Acetylchlorid oder mit Anhydrid und Natriumacetat nur amorphe Producte entstehen. Da die Reaction oft explosionsartig verläuft, so fügt

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 585—586. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 458—460; Wien. Akad. Ber. 107, 507—509. — [3]) Ber. 31, 1249.

man die Schwefelsäure, mit (etwa 20 Thln.) Anhydrid vermischt, hinzu, bei welcher Mischung schon starke Erwärmung eintritt. Verfasser beschreibt die Bildung von Essigester aus 10 ccm gleicher Moleküle Alkohol und Essigsäureanhydrid mit 1 ccm obiger Lösung, die momentan unter knatterndem Geräusch und Aufkochen stattfindet und sich zu einem Vorlesungsversuch eignet. Er weist ferner besonders darauf hin, wie aufserordentlich kleine Mengen Schwefelsäure zu dieser Reaction genügen. Als 200 g Schleimsäureester und 600 g Acetanhydrid mit 1 ccm obiger Mischung, der nur 0,09 g Schwefelsäure enthielt, versetzt wurden, stieg die Temperatur von 18,5° in zwei Minuten auf 28°, in fünf auf 50°, in acht auf 95°, wobei der Ester ganz in Lösung ging. Der beim Erkalten abgeschiedene Tetraacetylester betrug nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig 79 Proc. der Theorie. Selbst noch mit $^1/_{20}$ dieser Menge Schwefelsäure beginnt die Reaction. Verfasser schliefst mit Angaben über die *Acetylbestimmung*. *S.*

Henry J. Horstman Fenton. Eigenschaften und Beziehungen der Dioxyweinsäure [1]. — Die freie *Dioxyweinsäure* kann durch Oxydation von *Dioxymaleïnsäure* rein dargestellt werden. Die trockene Säure verliert bei 90° kein Wasser. In wässeriger Lösung erhitzt, zersetzt sie sich in Kohlendioxyd und *Tartronsäure*, die durch diese Reaction in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden kann. Bei 0° verhält sich die Dioxyweinsäure gegen Alkalien als zweibasische Säure. Bei gewöhnlicher Temperatur aber müssen mehr als 2 Aeq. Alkali zugesetzt werden, damit die Lösung gegen Phenolphtaleïn neutral reagirt. Dies liegt daran, dafs die Dioxytartrate theilweise in Carbonate und Tartronate gespalten werden. Durch geeignete Reductionsmittel wird *Dioxyweinsäure* zu *Dioxymaleïnsäure* oder zu ihren Isomeren reducirt. *Zink* in saurer Lösung führt die Verbindung in die β-Form über. *Bromwasserstoff* dagegen verwandelt die Säure in die α-Form, die Dioxymaleïnsäure, unter Entbindung von freiem Brom. Die Reaction $C_4H_4O_6 + 2H_2O + Br_2 = C_4H_6O_8 + 2HBr$ ist *umkehrbar*, und das Verhältnifs der reducirten Säure in dem Ausgangsmaterial ist von den Mengen der reagirenden Stoffe und von der Temperatur abhängig. *Kn.*

Henry J. Horstman Fenton. Eigenschaften und Beziehungen der Dioxyweinsäure. Theil II. Salze [2]. — Folgende Salze wurden dargestellt: *Kaliumsalz*, $K_2C_4H_4O_8 . H_2O$, krystallinisch,

[1]) Chem. Soc. J. 73, 71—81. — [2]) Daselbst, S. 472—482; Chem. News 77, 234.

zerfällt bei 100° in CO_2 und *Kaliumtartronat*. — *Natriumsalz*, $Na_2C_4H_4O_8 . 3H_2O$. — *Ammoniumsalze*: $C_2(OH)_4(COONH_4)_2$ oder $C_2O_2(COONH_4)_2$, durch alkoholisches Ammoniak gefällt und sehr zersetzlich. $(NH_4)_2 . C_4H_4O_8 . 2H_2O$, aus wässeriger Lösung durch Ammoniumcarbonat, beständiger. — *Lithiumsalz*, $Li_2C_4H_4O_8 . 2^1/_2 H_2O$. — Rubidiumsalz, $Rb_2C_4H_4O_8 . 3H_2O$. — *Cäsiumsalz*, $Cs_2C_4H_4O_8 . 2H_2O$. — *Saures Cäsiumsalz*, $CsHC_4H_4O_8$. — *Saures Kaliumsalz*, $KHC_4H_4O_8 . H_2O$. — 100 Thle. Wasser *lösen* bei 0° folgende Mengen der Alkalisalze: $Na_2C_4H_4O_8 . 3H_2O$: 0,039; $K_2C_4H_4O_8 . H_2O$: 2,66; $(NH_4)_2C_4H_4O_8 . 2H_2O$: 2,83; $Li_2C_4H_4O_8 . 2^1/_2 H_2O$: 0,079; $Rb_2C_4H_4O_8 . 3H_2O$: 6,51; $Cs_2C_4H_4O_8 . 2H_2O$: 22,5; $KHC_4H_4O_8 . H_2O$: 2,70. — Die Lösungen der Alkalisalze zersetzen sich leicht in Tartronat und CO_2. Lösungen der löslichen Salze *reduciren* Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze kräftig, werden aber von Stanno- und Ferrosalzen leicht zu *Dioxymaleïnsäure* reducirt. *Kn.*

Thierische und pflanzliche Fette, Wachsarten.

Allgemeines. — Sigalas. Kritische Lösungstemperatur. Versuche von Crismer[1]). — Nach Crismer bringt man behufs Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur in ein 5 bis 6 mm weites, unten geschlossenes Röhrchen, das oben zu einem dünnen Röhrchen ausgezogen ist, mittelst ausgezogener Pipette eine kleine Menge des betreffenden Körpers, schichtet darüber etwa das doppelte Volumen Alkohol, schmilzt das Rohr zu, erhitzt in einem Bade von H_2SO_4, Glycerin, Vaseline etc. und notirt den Punkt, wo der Meniscus des zu untersuchenden Körpers eben wird. Man hebt dann Thermometer sammt Röhrchen aus dem Bade heraus, kehrt die Vorrichtung zwei- bis dreimal schnell herum und erhält eine homogene Flüssigkeit. Man taucht die Vorrichtung nun wieder in das Bad ein, um eine plötzliche Abkühlung zu vermeiden, löscht die Flamme 5 bis 10° über dem Punkte, wo der Meniscus eben wurde, aus und läfst von da ab allmählich erkalten. Bei einer bestimmten Temperatur trübt sich die homogene Lösung, es tritt der Meniscus wieder auf, und diese Temperatur wird als kritische Lösungstemperatur bezeichnet. So fand Crismer bei Anwendung von Alkohol vom spec. Gew. 0,8195 bei 15,5° als Lösungsmittel folgende kritische Lösungstemperaturen:

---

[1]) Ann. chim. anal. appl. 3, 2—6; Ref. Chem. Centr. 69, I, 699; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1350 f.

Substanz	Grade	Substanz	Grade
Frisches reines Butterfett	100	Olivenöl	123
Oleomargarine	125	Rohes Rüböl	136
Margarine	123,5	Raffinirtes Rüböl	132,5
Erdnufsöl	123	Hanföl	97
Baumwollsamenöl	115,5	Mohnöl	113
Sesamöl	120	Ricinusöl	111,5
Süfsmandelöl	120	Verharztes Leinöl . . .	70
Cacaobutter	126,5	Gelbes Wachs	131
Cocosbutter	4	Carnaubawachs	154
Schmalz	124	Japanwachs	96,5—100
Wallrat	117	Ozokerit	175
Weifses Wachs I	129	Petroleum	91
Weifses Wachs II	144	Terpentinöl	19

Rh.

Henry R. Le Sueur und Arthur W. Crossley. Eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette[1]). — Das Princip der neuen Methode beruht darauf, dafs Flüssigkeiten die Erscheinung der Capillarität zeigen. Ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen von 75 mm Länge und 7 mm Weite wird mit einigen Milligrammen des zu untersuchenden Fettes beschickt und so an einem Thermometer befestigt, dafs die Substanz sich in der Höhe der Quecksilberkugel befindet. Auf dem Boden des Röhrchens steht, von der Substanz umgeben, ein an beiden Enden offenes Capillarrohr von höchstens $^3/_4$ mm Weite und etwa 10 cm Länge. Nun wird das Ganze in einem Wasserbade langsam erwärmt und als Schmelzpunkt diejenige Temperatur angesehen, bei welcher das geschmolzene Fett im Capillarrohre emporzusteigen beginnt. Die Methode soll gute Resultate geben. *Kühn.*

H. R. Procter. Die Refractionsconstante in der Oel- und Fettanalyse[2]). — Das Resultat der Untersuchungen läfst sich, wie folgt, zusammenfassen: Eine abnorm hohe Refraction deutet auf die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen oder von höheren Alkoholen, namentlich wenn das specifische Gewicht niedrig ist. Mäfsig hohe Refraction bei grofser Dichte weist auf ungesättigte Säuren hin; in beiden Fällen giebt die Verseifungszahl bezw. die Jodzahl näheren Aufschlufs. Eine geringe Refraction ist auf die Anwesenheit von viel Sauerstoff zurückzuführen (entweder in Gestalt von Carboxylgruppen bei den niedrigen Fettsäuren oder von hydroxy-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 988—989. — [2]) Daselbst, S. 1021—1026.

lirten oder anderweitig oxydirten Alkylen). Eine niedrige Refraction bei hohen Fettsäuren wird durch Ricinusölsäure oder andere Oxysäuren bedingt; wenn die Refractionsconstante des Originalöls bekannt ist, so giebt die beobachtete Refraction einen Mafsstab für die bereits stattgehabte Oxydation ab. Feste Fette von harter Consistenz zeigen eine geringere Refraction wie diejenigen von weicher Consistenz. Die niedrige Refractionsconstante des Japanwachses ermöglicht dessen Entdeckung in anderen Wachsarten. Kuhbutter zeigt trotz der Anwesenheit von Oelsäure eine niedrige Refraction, offenbar wegen des Gehaltes an Butyrin. *Kühn.*

M. Hanriot. Ueber die Umwandlung des Fettes durch directe Oxydation[1]). — Im Anschlufs an die Mittheilungen von Bouchard[2]) berichtet Verfasser über eigene Versuche aus dem Jahre 1895, nach denen Fette im Organismus nicht direct oxydirt werden. So trat keine Oxydation von Fett in Gemisch mit Platinschwarz oder auf Zusatz einer Oxydase (Lactase) ein. Beim Ueberleiten von Ozon über gereinigtes, neutrales Fett nahm dasselbe an Gewicht zu. Fette vermögen danach eine ziemlich beträchtliche Menge von activem Sauerstoff zu fixiren, aber die Bildung irgend welcher reducirenden Substanzen, wie Zucker, Stärke, Cellulose, liefs sich dabei nicht beobachten, auch nicht die Bildung von Ameisensäure und Oxalsäure. Bei dieser Oxydation entstehen vielmehr hauptsächlich Fettsäuren; so war Essigsäure nachweisbar, und ebenso erscheint die Gegenwart von Buttersäure höchst wahrscheinlich. *Rh.*

G. Papasogli. Ueber die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf einige Fettkörper bei verschiedenen Temperaturen[3]). — Die Fette steigen in vegetabilischen Fasern je nach ihrer Natur durch Capillarität zu verschiedener Höhe an, und diese, abhängig von dem verschiedenen Grade der Oxydirbarkeit der Oele, kann bei der Beurtheilung der Schmierfähigkeit derselben mit in Betracht gezogen werden. Die Feuchtigkeit der Luft beeinflufst das Ansteigen, ebenso die Temperatur, die die Oxydation der Oele befördert und dadurch ihre Flüssigkeit vermindert. *Rh.*

A. Schmid. Zur Prüfung der Fette auf Ranzidität[4]). — Die Ranzidität eines Fettes wird nicht durch die freien Fettsäuren bedingt, sondern durch die Anwesenheit von Oxydationsproducten des Glycerins, d. h. von Aldehyden und Ketonen. Zu deren Er-

---

[1]) Compt. rend. 127, 561—563. — [2]) Daselbst, S. 464. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 485—437. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 301—303.

kennung werden 20 g des zu untersuchenden Fettes im Dampfstrome destillirt; als Vorlage dient ein 100ccm-Meſskolben, welcher 5 ccm einer *frisch bereiteten*, einprocentigen Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin enthält; das Destillat ranziger Fette wird hierbei gelb bis gelbbraun, während frische Fette nur eine Spur einer Gelbfärbung zeigen. Ein deutlicher Unterschied zwischen ranzigem und frischem Fett wird auch beobachtet, wenn 20 g des geschmolzenen Fettes mit 1 ccm obiger m-Phenylendiaminlösung einfach geschüttelt werden. Die Destillation ist aber vorzuziehen. *Kühn.*

E. Marx. Ueber die Ranzidität der Fette [1]). — Der Verfasser discutirt neuere Arbeiten über die Ranzidität der Fette und betont, daſs es zweifellos *aldehydartige Körper* sind, welche die ranzige Beschaffenheit der Fette bedingen. *Gthr.*

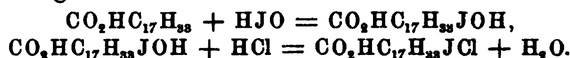
K. Farnsteiner. Ueber die Verwendung von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und des flüssigen Antheiles der Fettsäuren [2]). — Das gewöhnliche Benzol des Handels nimmt aus der Hübl'schen Lösung Jod auf, während tiophenfreies Benzol dies nicht thut. Verwendet man solches zur Herstellung der benzolischen Lösung der flüssigen Fettsäuren, so kann die Jodzahl direct in dieser Lösung bestimmt werden. Man entnimmt von dieser Lösung dreimal je 25 ccm ohne wesentlichen zeitlichen Unterschied, läſst zwei dieser Portionen in die Jodirungsgefäſse flieſsen, die dritte in ein gewogenes Kölbchen. Die beiden ersten Mengen benutzt man zur Bestimmung der Jodzahl, aus der dritten destillirt man das Benzol im Wasserstoffstrome ab und wägt den Rückstand. Die so erhaltene Substanz eignet sich ebenfalls noch zur Bestimmung der Jodzahl. Die Differenzen zwischen den mit Chloroform in der üblichen Weise und den mit Benzol erhaltenen Jodzahlen bewegen sich innerhalb einer Einheit; bei Anwendung von Benzol fallen sie gewöhnlich etwas niedriger aus. Versuche, ob die nach dem Aether- und nach dem Benzoltrennungsverfahren gewonnenen flüssigen Fettsäuren verschiedene Jodzahlen zeigen, ergaben, daſs dies nicht der Fall ist. *Smdt.*

J. J. A. Wijs. Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode [3]). — Bei der Bereitung der Hübl'schen Jodlösung aus alkoholischer Sublimat- und alkoholischer Jodlösung verläuft die Reaction gemäſs der Gleichung: $HgCl_2 + 4\,J = HgJ_2 + 2\,JCl$, wobei vielleicht

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 209—211. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genuſsm. 1, 529—532. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 291—297.

noch ein Zwischenproduct HgClJ anzunehmen ist. Dafs diese Reaction zu einem Gleichgewichte führt, dafür spricht, dafs man sich die Hübl'sche Lösung auch durch Auflösen von HgJ_2 in JCl-Lösung bereiten kann. Das Wasser des Alkohols greift das in der Hübl'schen Lösung vorhandene Jodchlorid an nach der Gleichung: $JCl + H_2O = HCl + HJO$. Auch hier liegt eine Gleichgewichtsreaction vor. Die unterjodige Säure zersetzt sich auch in der Hübl'schen Lösung langsam zu freiem Jod und zu Jodsäure, doch bildet sich aus dieser, aus Jod und HCl in alkoholischer Lösung wieder Jodchlorid zurück, so dafs die obigen beiden Gleichungen die Hauptprocesse bei der Bereitung der Hübl'schen Lösung darstellen. Die Zersetzung der Hübl'schen Lösung beim Aufbewahren ist auf die Oxydation des Alkohols durch die unterjodige Säure zu Aldehyd zurückzuführen gemäfs der Gleichung: $2HJO + C_2H_6O = 2J + 2H_2O + C_2H_4O$, wobei die Lösung, indem für jedes zersetzte Molekül HJO 1 Mol. HCl frei wird, sauer wird. Man kann nun die Stabilität der Lösung verbessern, wenn man von Anfang an die Concentration der unterjodigen Säure so klein wie möglich macht. Welmans ersetzt deshalb den Alkohol ganz oder theilweise durch Aether, Aethylacetat oder wasserfreie Essigsäure. Ein besseres Resultat erreicht Waller durch Zusatz starker HCl. Durch die grofse Salzsäureconcentration wird die Dissociation des Sublimats sehr bedeutend herabgesetzt, während die des Quecksilberjodids nicht direct beeinflufst wird. Es mufs also das Gleichgewicht in der Richtung der Jodchloridbildung verschoben werden. Verfasser weist noch direct nach, dafs wirklich Alkohol von unterjodiger Säure zu Aldehyd oxydirt wird. Besonders viel Aldehyd fand sich in dem Alkohol alter Hübl'scher Lösungen. Beim Hübl'schen Processe spielt nun nicht das Chlorjod, sondern die unterjodige Säure die Hauptrolle bezüglich der Addition. Es ergab sich nämlich die kleinste Additionsgeschwindigkeit, wo der Jodchloridgehalt am gröfsten ist. Unterjodige Säure dagegen liefs sich direct zu Jodzahlbestimmungen verwenden, und zwar findet man bei den Zufügungen, die das Gleichgewicht in der Richtung der Vergröfserung des Gehaltes an unterjodiger Säure verschieben (Jod, Sublimat und Wasser), schnellere, bei denen, welche die Concentration der unterjodigen Säure herabdrücken (Salzsäure und Quecksilberjodid), langsamere Addition. Für jedes Molekül unterjodiger Säure, das vom Fette addirt wird, hat man 1 Mol. freie HCl anzunehmen. Da aber die bei einer Jodzahlbestimmung beobachtete Vermehrung der überschüssigen Säure nie dem berechneten Betrage entspricht, mufs das Additionsproduct gleich-

zeitig mit der Addition HCl binden. Für Oelsäure z. B. nach den Gleichungen:



$$CO_2HC_{17}H_{33} + HJO = CO_2HC_{17}H_{33}JOH,$$
$$CO_2HC_{17}H_{33}JOH + HCl = CO_2HC_{17}H_{33}JCl + H_2O.$$

Das Resultat ist also dasselbe, als wäre Jodchlorid und nicht unterjodige Säure addirt. Ohne Weiteres geschieht dies aber nicht, wenn die Lösung stark sauer war, also beim Gebrauche der Waller'schen Lösung. Bei weniger sauren Lösungen findet man eine bedeutend gröfsere Zunahme der überschüssigen Säure in Folge von Abspaltung von HCl aus dem Additionsproduct gemäfs der Gleichung $CO_2HC_{17}H_{33}JCl = CO_2HC_{17}H_{32}J + HCl$. *Rh.*

J. J. A. Wijs. Zur Jodadditionsmethode [1]). — In der Hübl-schen Lösung ist nach früheren Untersuchungen des Verfassers [2]) die unterjodige Säure der addirende Körper. Ihrer directen Verwendung steht aber die Schwierigkeit ihrer Darstellung, die Unbeständigkeit ihrer Lösung entgegen. In der Hübl'schen Lösung wird ihrer Umwandlung in Jodsäure nach dem Schema $5HJO = HJO_3 + 2H_2O + 4J$ eine Grenze gesetzt durch die HCl, die nach der Gleichung $HJO_3 + 4J + 5HCl = 5JCl + 3H_2O$ die Jodsäure wieder zu Jodchlorid und unter Mitwirkung des Wassers $JCl + H_2O \rightleftarrows HCl + HJO$ zu unterjodiger Säure zurückführt. Geeigneter als unterjodige Säure erwies sich daher, um die Möglichkeit dieser Zurückführung beizubehalten, die Verwendung von *Jodchlorid*, und zwar in einem gegen unterjodige Säure beständigen Lösungsmittel. Als solches dient 95proc. Essigsäure. Verfasser löst 13 g Jod in 1 Liter Essigsäure, bestimmt den Titer dieser Lösung und führt langsam einen durch Waschen von HCl befreiten Chlorstrom hindurch, bis der Titer verdoppelt ist, was sich bei einiger Uebung schon leicht am Farbenumschlag erkennen läfst. Man arbeitet mit dieser Lösung, die noch weit constanter als die Waller'sche ist, ganz wie mit der Hübl'schen; nur braucht man beim Titriren weniger KJ zuzusetzen (10 ccm 10proc. Lösung genügen). Bei einem Ueberschufs von etwa 50 bis 70 Proc. der Totalmenge ist bei Oelen mit niedriger Jodzahl die Addition in drei bis vier Minuten, bei Oelen mit höherer Jodzahl bei nicht allzu grofsen Mengen in spätestens zehn Minuten beendet. Die bei *Leinöl*, *Leberthran*, *Maisöl*, *Mohnöl*, *Sonnenblumenöl*, *Sesamöl*, *Cottonöl*, *Rüböl*, *Erdnufsöl* und *Olivenöl* nach dieser Methode ermittelten Jodzahlen zeigten unter einander eine bessere Uebereinstimmung als die Hübl'schen Zahlen und fielen durchweg etwas

---

[1]) Ber. 31, 750—752. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

höher als diese aus. Sie haben als die richtigeren zu gelten, da z. B. reiner Allylalkohol, theoretische Jodzahl 435, nach Hübl's Methode 425, nach Verfassers Verfahren 434,1 bezw. 436,8 ergab. *Rh.*

J. J. A. Wijs. Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode [1]). — Die bei der Bestimmung der Jodzahl nach Hübl auftretende freie Säure halten Schweitzer und Lungwitz [2]) für Jodwasserstoffsäure und erklären ihre Entstehung durch eine substituirende Wirkung des Jods auf das Fett. Verfasser hält die freie Säure für Salzsäure und erklärt ihre Bildung durch Abspaltung aus dem Chlorjodadditionsproduct des Fettes unter Wiederherstellung einer Doppelbindung. Verfasser sucht diese Auffassung durch eine Reihe von Versuchen zu stützen. *Kühn.*

J. J. A. Wijs. Zur Jodzahlfrage [3]). — Eine kurze Erwiderung des Verfassers auf die Besprechung seiner Arbeit „Zur Jodadditionsmethode" durch Henriques [4]). *Gthr.*

C. Aschman. Zur Bestimmung der Jodzahl [5]). — Es werden Vorschläge zur Abänderung der Hübl'schen Jodadditionsmethode gemacht, welche für die mit der Sache Vertrauten nicht discutabel sind. *Fa.*

Rob. Henriques. Ueber partielle Verseifung von Fetten und Oelen [6]). — *Tribenzoin*, aus Benzoylchlorid und Glycerin nach der Schotten-Baumann'schen Methode bereitet, lieferte bei der partiellen Verseifung in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Normalnatronlauge unter Abspaltung des gesammten Glycerins den Benzoësäureäthylester. Noch bei Zugabe von nur 10 Proc. der Theorie an Alkali wurde eine völlige Abspaltung des Glycerins und Ueberführung von neun Zehnteln des Tribenzoins in den Aethylester bewirkt. Aus *Tripalmitin* wurde analog Palmitinsäureäthylester erhalten. Von Pflanzenölen wurden in gleicher Weise untersucht: Leinöl als Vertreter der Linoleïne, Mandel-, Rüb- und Olivenöl als Vertreter der Oleïne und Ricinusöl als Vertreter der Glyceride von Oxysäuren. Beim Leinöl (7,299 g) in Petroläther (25 ccm) wurden mit einem Drittel der zur völligen Spaltung erforderlichen Alkalimenge (alkoholische $^1/_2$-Normal-Natronlauge) und auch bei nur 25 Proc. derselben eine völlige Spaltung in Glycerin und Estergemisch erzielt, während unter denselben Bedingungen 15 Proc. nicht mehr genügten. Doch gelang eine völlige Spaltung in concentrirteren Lösungen schon bei 15 Proc., bei der

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 277—283. — [2]) JB. f. 1895, S. 2930. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 137—138. — [4]) Daselbst, S. 92—94, 120—122. — [5]) Chemikerzeit. 22, 59, 71—72. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 338—345.

Verseifung von z. B. 50 g Leinöl in 50 ccm Petroläther mit 25,75 ccm alkoholischem Normal-Alkali. Das in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Aethylestergemisch läfst sich trocken über 360° ziemlich unzersetzt destilliren, ist aber mit Wasserdämpfen von 100° auch nicht spurenweise flüchtig. Dagegen destillirt es bei stark erhöhter Temperatur (250 bis 270°) reichlich und ganz unzersetzt mit Wasserdämpfen, so dafs hierdurch eine einfache Trennung von etwaigen unzersetzten Glyceriden ermöglicht wird. Leinöl z. B. spaltet unter gleichen Bedingungen Fettsäuren ab, die mit den Wasserdämpfen fortgeführt werden. Man kann in dieser Weise die Umwandlung der Glyceride verfolgen: Bleibt beim Destilliren ein nur minimaler Destillationsrückstand und ist dieser in kaltem Alkohol leicht löslich, so war die Umsetzung vollkommen. Anderenfalls kann man durch Vergleich der Gewichte des Rückstandes und der übergetriebenen und von freien Säuren befreiten Aethylester einen Einblick in den Verlauf der Reaction erhalten, bezw. auch im nicht übergegangenen Theil die Glycerinmenge bestimmen. — Zur Reinigung der übergetriebenen Ester trennt man diese vom Wasser, versetzt mit etwas Alkohol, sodann mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Phenolphtaleïn, schüttelt gut durch, wobei die Röthung nicht verschwinden darf, verdünnt abermals mit Wasser, hebt die Ester ab, filtrirt durch ein trockenes Filter und erwärmt schliefslich im CO_2-Strome auf 120 bis 140° behufs Entfernung anhaftender Spuren von Petroläther und Alkohol. Aus den verschiedenen Versuchen ergiebt sich, dafs, beim Leinöl mindestens, mit fortschreitender Verseifung keine Differenzirung der einzelnen Säuren erfolgt. Eine Trennung der einzelnen Fettsäuren eines Oeles ist demnach bei der fractionirten Verseifung nicht zu erzielen. Die Constanten des undestillirten Theiles bei 10 proc. Verseifung entsprachen nicht dem ursprünglichen Leinöl, sondern einem Gemisch von Tri- und Diglycerid. — Ebenso wie mit äthylalkoholischem Kali bei partieller Verseifung die Aethylester, so entstehen mit methyl- und auch mit amylalkoholischem Alkali die entsprechenden Methyl- und Amylester. Bei der Dampfdestillation der letzteren steigert man die Temperatur zweckmäfsig auf 270 bis 280°. — *Leinölester* sind äufserst wenig beständige und stark oxydable Körper, die in Folge von Oxydation unlöslich in Petroläther werden. So lange die oxydirten Ester noch in Petroläther löslich sind, reagiren sie anscheinend nicht mit Phenylhydrazin. Behandelt man aber das in Petroläther unlöslich gewordene Oel mit Phenylhydrazin, so giebt der ätherische Extract starke N-Reaction. Die Sauerstoffaufnahme

dürfte an den doppelten Bindungen erfolgen, indem hier zuerst Hydroxylgruppen angelagert werden, die dann vielleicht in Fortgang der Oxydation in Ketogruppen sich verwandeln oder auch zur Abspaltung von Aldehyden Anlafs geben. — Beim Mandelöl, Rüböl und Olivenöl verläuft die partielle Verseifung genau so wie beim Leinöl. Die Grenze für die völlige Ueberführung in die Aethylester lag zwischen 10 und 15 Proc. Alkali. Auch die warme Verseifung giebt kein anderes Ergebnifs als die kalte. Der aus diesen Oelen erhaltene *Oelsäureäthylester* erleidet auch an der Luft eine Oxydation, aber weit langsamer als der Leinölsäureester. Ricinusöl ist noch leichter in Ester überführbar als die anderen Oele. So gelang es schon mit nur 10 Proc. der zur Verseifung erforderlichen Alkalimenge, den unverseiften Theil in die Aethylester überzuführen. Die Aethylester unterscheiden sich vom Ricinusöl durch ihre geringe Viscosität, sowie durch die völlige, wenn auch nicht sehr leichte Löslichkeit in kaltem Petroläther; ihr Geschmack und ferner ihre physiologische Wirkung ist nach Versuchen von Hans Aronson fast dieselbe wie die des Ricinusöles. — Aus den mitgetheilten Versuchen ist zu folgern, dafs der Verseifung *aller* Triglyceride mit alkoholischen Alkalilaugen eine intermediäre Bildung der entsprechenden Aethylester unter Abspaltung des gesammten Glycerins vorausgeht. Uebrigens ist, wie Verfasser erst nachträglich auffand, die Bildung von Aethyl- und Amylestern direct aus Glyceriden schon von Kossel und Krüger[1]), z. B. bei Salol und ebenso beim Hammeltalg, beobachtet worden. *Rh.*

Rob. Henriques. Ueber partielle Verseifung von Oelen und Fetten. II[2]). — Unter der allmählich verseifenden Wirkung unzureichender Mengen alkoholischer Alkalilauge wird nach den früheren Mittheilungen des Verfassers[3]) in der Kälte aus den Triglyceriden das gesammte Glycerin abgespalten und neben verhältnifsmäfsig wenig fettsaurem Alkali der Haupttheil in die Aethylester übergeführt. Auch bei der üblichen warmen Verseifung mit alkoholischem $^1/_2$-Normal-Alkali konnte die stets intermediär eintretende Bildung der Aethylester nachgewiesen werden. Verfasser machte aber weiter die Beobachtung, dafs schon in der Kälte die Reaction zwischen den Oelen und der Verseifungslauge auch *ohne* Gegenwart eines Lösungsmittels unter Umständen rapide vor sich geht. Schüttelt man 2 bis 3 g reines Oel mit 25 ccm

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 321; JB. f. 1891, S. 2570 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 697—702; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1320 f. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat.

alkoholischer $^{1}/_{2}$-Normal-Kalilauge — also unter den Verhältnissen, die gewöhnlich für die warme Verseifung gewählt werden —, so erhält man nach etwa drei Minuten plötzlich eine völlig klare Lösung. Unterbricht man nun sofort den Versuch, so sind bereits 10 bis 15 Proc. des Oeles verseift. Läfst man aber ruhig in der Kälte stehen, so schreitet die Verseifung rasch weiter und ist nach spätestens zwölf Stunden vollendet, so dafs man dann die richtige Verseifungszahl findet. Alkoholische Natronlauge empfiehlt sich für diese Ausführungsart nicht, da die sich rasch abscheidenden, schwerer löslichen Natronseifen die unzersetzten Triglyceride leicht umhüllen und damit der weiteren Umwandlung entziehen. Ueberhaupt ist das vorbeschriebene Verseifungsverfahren nicht etwa allgemein empfehlenswerth und gestaltet sich bei festen Fetten z. B. keineswegs bequem. — Unterbricht man die beim Schütteln der Oele mit alkoholischer $^{1}/_{2}$-Normal-Kalilauge rasch verlaufende Reaction, sobald klare Lösung eingetreten ist, und scheidet das unverseifte Oel durch Neutralisation und Verdünnen mit Wasser ab, so ist dieses auch nach Entfernung der Seife in kaltem Alkohol völlig löslich und besteht wenigstens zum gröfsten Theil aus den entsprechenden Aethylestern. Man kann auf diese Weise die Aethylester aus den Oelen kiloweise innerhalb weniger Minuten gewinnen. Eine Differenzirung der einzelnen Säuren trat nicht ein. — Die beschriebene rasche Abspaltung des Glycerins erfolgt aber immer nur dann, wenn das alkoholische $^{1}/_{2}$-Normal-Kali wenig Wasser enthält und z. B. durch Lösen von festem Aetzkali in 96proc. Alkohol dargestellt wird. — Frische *Leinöläthylester* nahmen an der Luft, ohne dafs ein Auftrocknen, wie bei Leinöl, stattfand, beträchtlich an Gewicht zu und zeigten nach vollendeter Sauerstoffaufnahme wieder Gewichtsabnahme. Dagegen veränderte das früher beschriebene, in Petroläther unlösliche Oxydationsproduct der Ester, das durch längeres Hindurchleiten von Luft durch den Leinöläthylester auf dem kochenden Wasserbade erhalten und durch häufiges Ausschütteln des noch löslichen Antheils mit Petroläther aus dem Reactionsproduct als dickes Oel isolirt wurde, nach dem Aufstreichen auf eine Fläche bei vierwöchentlicher Beobachtung sein Gewicht überhaupt nicht. — Zum Schlufs bespricht Verfasser die ältere Literatur betreffs der Bildung von Aethylestern beim Behandeln von Fetten mit Alkohol bei Gegenwart von Alkalien. Dabei schliefst sich Verfasser im Allgemeinen den Ansichten von Bouis[1]) an, während er die Geitel'sche An-

[1]) Compt. rend. 45, 35; J. pr. Chem. 52, 308.

nahme [1]), dafs in allen theilweise zersetzten Fetten stets Di- und Monoglyceride vorkommen, für bisher nicht erwiesen erklärt. *Rh.*

W. Herbig. Ueber einheitliche Untersuchungsmethoden in der analytischen Praxis, insbesondere über die Bestimmung der Verseifungszahl [2]). — Verfasser hat vergleichende Versuche über sein Druckverseifungsverfahren [3]) und das Verfahren der kalten Verseifung von Henriques [4]) mit *Palmitinsäurecholesterinester* und *Cerotinsäurecholesterinester* angestellt. Zur Darstellung des *Palmitinsäurecholesterinesters* schmilzt man Cholesterin (30 g) mit Palmitinsäure (50 g) bei 124° zusammen, leitet absolut trockenes Salzsäuregas bis zur vollendeten Esterification in die Schmelze ein, nimmt dieselbe in Alkohol auf, neutralisirt mit Kalilauge, fällt mit Chlorcalcium, verdünnt stark mit Wasser, filtrirt ab, wäscht aus, trocknet und extrahirt mit Aceton; oder man behandelt die getrockneten Calciumsalze mit Chloroform, saugt ab und krystallisirt nach dem Entfernen des Chloroforms aus Aether um. Der so gewonnene *Palmitinsäurecholesterinester* bildet seideglänzende, lange, bei 77° schmelzende Nadeln. Der in analoger Weise dargestellte *Cerotinsäurecholesterinester* erscheint als körniges, krystallinisches, bei 85,5° schmelzendes Pulver. Die Esterificirung erfolgt bei ihm bei 145°. Der Palmitinsäureester verseift sich schon vollständig beim Erhitzen mit alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge am Rückflufskühler. Beide Ester geben beim Verseifen mit stärkerer Lauge unter Druck die theoretische Verseifungszahl. Auch nach dem Verfahren nach Henriques ist die Verseifung eine vollständige. Nach dem Befunde des Verfassers verläuft die Verseifung in Petrolätherlösung auch bei hochmolekularen Estern aufserordentlich schnell, wenn man kurze Zeit erhitzt. Schon nach sechs Minuten langem Sieden ist dann, wenn man 1 bis 2 g nimmt, die Verseifung selbst mit $^1/_2$-Normal-Kalilauge beendet. Die Erwärmung ist nothwendig, weil sich hochmolekulare Ester nur in der Wärme vollständig auflösen. Da aber beim Einbringen der Lauge der Ester sofort wieder ausfällt, so mufs man zur Herstellung einer völlig homogenen Lösung nach der Vorschrift von Henriques [5]) die Petrolätherlösung fast bis zum Sieden erhitzen. Hierbei geht die Verseifung nun äufserst schnell (in fünf Minuten) vor sich, auch mit $^1/_2$-Normal-Kalilauge, so dafs die Verwendung

---

[1]) JB. f. 1897, S. 1205. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 227—243, 257—268; Ref. Chem. Centr. 69, I, 859—860, 1038. — [3]) Dingl. pol. J. 292, 42, 60; JB. f. 1894, S. 870 f. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 721; JB. f. 1895, S. 2926. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 221; JB. f. 1896, S. 2222.

von Normal-Natronlauge und 24stündige Einwirkungsdauer, wie Henriques vorschreibt, überflüssig wird. Die vergleichende Untersuchung der beiden oben genannten Ester, ferner von rohem und aus Chloroform umkrystallisirtem chinesischen Wachs, sowie endlich eines vom Verfasser durch Aetherextraction aus rohem chinesischen Wachs dargestellten Körpers 1. nach dem Verfahren der Verseifung am Rückflufskühler, 2. nach der Vorschrift von Henriques und 3. nach dem vom Verfasser insofern modificirten Henriques'schen Verfahren, dafs mit alkoholischer $^1/_2$-Normal-Lauge in Petrolätherlösung fünf Minuten am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt wurde, ergab gute Uebereinstimmung. Nach allen drei Verfahren schritt die Verseifung bis zu dem gleichen Punkte fort. Mit Ausnahme des Wollfettes giebt es im Bereiche der Fette und Wachsarten schwer verseifbare Körper überhaupt nicht. Zur Entscheidung der Frage, ob und in welcher Weise alkoholische Kalilauge auf die mit den Fettsäuren verbundenen Alkohole einwirkt, verseifte Verfasser den Aetherauszug aus rohem chinesischen Wachs und ferner drei Wollfettalkohole nach den eben erwähnten drei Verfahren, wobei er allerdings Differenzen erhielt, welche erst durch ein näheres Studium des in Aether löslichen Theiles des chinesischen Wachses aufgeklärt werden können. Gegenüber der von Henriques behaupteten Angreifbarkeit ungesättigter Alkohole, wie sie in Fetten und Wachsarten vorkommen können, wies Verfasser nach, dafs der in Fetten vorkommende ungesättigte Alkohol *Cholesterin* bei zweistündiger Behandlung mit concentrirter Lauge bei 100° unter Druck nicht angegriffen wird. Schliefslich schlägt Verfasser folgendes einheitliche Verseifungsverfahren vor: 1,5 bis 2,5 g Substanz werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen (aus Jenenser Glas von Schott u. Gen., Marke 100) in 30 ccm Petroläther[1]) gelöst, dazu 40 ccm wasserfreie, alkoholische $^1/_2$-Normal-Kalilauge gegeben, fünf bis zehn Minuten am Rückflufskühler gekocht, dann mit 30 ccm neutralem, absolutem Alkohol versetzt, eventuell wieder bis zur klaren Lösung erwärmt und unter Zusatz von 1 ccm 0,1 proc. Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure bis zum Farbenumschlag in Gelb zurücktitrirt. Die Abmessung der Lauge erfolgt mit der Bürette, die Ablesungen fünf Minuten nach dem Einlassen der Flüssigkeit. Ein blinder Versuch ist unter genau gleichen Bedingungen auszuführen. *Wt.*

[1]) Gewöhnliche Fette löst man in niedriger siedendem, Wachsarten in höher (bei 100°) siedendem Petroläther.

Karl Dieterich. Ueber kalte Verseifung von Fetten und Oelen[1]. — Verfasser erhielt fast vollständige Uebereinstimmung zwischen den Werthen nach dem *kalten und heifsen Verseifungsverfahren* bei Schweineschmalz, Prefstalg, Hammeltalg, Baumöl, Leberthran, roher, gelber und weifser Oelsäure und Stearinsäure, dagegen merkliche Differenzen bei Cacaobutter, Muscatbutter, Olivenöl und Ricinusöl. Harzöl erwies sich als auf kaltem Wege ganz unverseifbar. *Wt.*

W. Fahrion. Beiträge zur Fettanalyse[2]. — Die unverseifbaren Bestandtheile werden derart bestimmt, dafs die alkalisch wässerige, alkoholische Seifenlösung mit Petroläther ausgeschüttelt wird, und zwar liefert dieses Verfahren nach Hönig und Spitz[3] gute Resultate. Verfasser fand es vortheilhafter, statt der alkalischen die *neutrale* Seifenlösung mit Petroläther auszuschütteln, weil einerseits die unverseifbaren Substanzen in neutralen Seifenlösungen weniger löslich sind als in alkalischen, andererseits der Petroläther von alkalischen Seifen mehr aufnimmt als von neutralen. Verfasser theilt zunächst einige Löslichkeitsversuche mit Mineralöl vom spec. Gew. 0,910 in Alkohol mit; bei Mischungen dieses Oeles mit Thran liefs sich ein geringer Theil des Mineralöles nicht nachweisen. Das erklärt sich dadurch, dafs einerseits die Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung alkoholischer Lauge eine geringe Oxydation — Bildung von Säuren — erleiden, und weil ferner viele Mineralöle unter 100° flüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten. Bestehen die unverseifbaren Antheile eines Fettes aus Alkoholen, so ist darauf zu achten, dafs das Ausschütteln oft genug wiederholt wird. In solchen Fällen empfiehlt sich die continuirliche Extraction der Seifenlösungen im Soxhletapparat nach Hönig und Spitz (l. c.). Auch für die am schwersten verseifbaren Fette genügt nach Verfasser folgendes Verfahren: Etwa 2 g des Fettes werden in einer Porcellanschale mit 10 ccm 8 proc. (doppeltnormaler) alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht. Die trockene Seife wird wiederholt mit starkem Alkohol aufgenommen, wieder zur Trockne gebracht und schliefslich noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und so entwässert. 2 g eines rohen Wollfettes wurden in dieser Weise verseift, die trockene Seife in 70 proc. Alkohol gelöst, im ersten Falle genau mit Normal-Natron

[1]) Helfenberger Annalen 1897, S. 124—133; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1209. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 267—273. — [3]) Daselbst 1891, S. 565; JB. f. 1891, S. 2554.

neutralisirt, im zweiten Falle das entsprechende Quantum Wasser zugesetzt und beide Seifenlösungen mit Petroläther in Portionen von 20 ccm ausgeschüttelt. Die einzelnen Auszüge wurden mit 50proc. Alkohol gewaschen und die Waschflüssigkeit jedesmal wieder mit der Seifenlösung vereinigt. Die ersten Auszüge müssen aufserdem noch durch Filtriren von ausgeschiedenen Natronsalzen befreit werden. Constante Resultate liefsen sich beim Wollfett nicht erreichen, wohl aber bei Thranen, wie z. B. bei einem Stichlingsthran von der deutschen Ostseeküste (1,73 Proc. Unverseifbares). — In vollkommen trockenem Zustande sind nicht nur neutrale, sondern auch alkalische Seifen so gut wie unlöslich in kaltem Petroläther. Die Löslichkeit der Seifen in feuchtem oder mineralölhaltigem Petroläther wird durch die Gegenwart von freiem Alkali beträchtlich erhöht. Aehnlich wie Mineralöl wirken auch die unverseifbaren Alkohole u. s. w. fördernd auf die Löslichkeit der Seifen in Petroläther. Das Waschen der Petrolätherauszüge mit verdünntem Alkohol ist daher, auch wenn mit neutralen Seifenlösungen gearbeitet wird, nicht zu umgehen, doch genügt ein einmaliges Schütteln mit 10 ccm 50- bis 60 proc. Alkohol. Auch die Absorption des Petroläthers durch den Alkohol ist noch in Betracht zu ziehen. So absorbiren 10 ccm 90 proc. Alkohols nicht weniger als 5 ccm Petroläther, 10 ccm 85 proc. Alkohols noch 2,5, 10 ccm 80 proc. Alkohols noch 0,5 ccm Petroläther, und scheidet sich nach dem Schütteln mit 70 proc. Alkohol der Petroläther in seiner ursprünglichen Menge wieder ab. Durch das Hinzutreten von Seife wächst indessen das Aufnahmevermögen des Alkohols wieder; so absorbiren 10 ccm einer etwa 10 proc. Lösung von neutraler oder auch von alkalischer Seife in 80 proc. Alkohol 2,2 ccm Petroläther. 10 ccm einer 10 proc. Lösung von Seife in 50 proc. Alkohol absorbiren immer noch 1 ccm Petroläther. Dieser absorbirte Petroläther hält natürlich auch einen Theil der unverseifbaren Bestandtheile zurück. — Die Bestimmung des Unverseifbaren läfst sich nun bequem mit der der Verseifungszahl combiniren, und es empfiehlt sich die kalte Verseifung nach Henriques[1]): Zu einer Lösung von 3 bis 4 g Oel in 25 ccm Petroläther fügt man 25 ccm einer annähernd normalen alkoholischen Kali- oder Natronlauge (die nicht mehr als 5 Proc. Wasser enthalten darf), läfst das Gemisch über Nacht stehen, neutralisirt am nächsten Tage genau mit $^1/_2$-Normal-Lauge und Phenolphtaleïn und berechnet aus der verbrauchten Menge die Verseifungszahl. Die neutrale Seifen-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 721; JB. f. 1895, S. 2926.

lösung wird in einen Scheidetrichter gespült, wenn nöthig, wird noch so viel Wasser zugesetzt, dafs dessen Gesammtmenge annähernd derjenigen des Alkohols entspricht, und hierauf mit Petroläther in Portionen von 20 bis 30 ccm ausgeschüttelt. Die einzelnen Petrolätherauszüge werden mit je 10 ccm 50- bis 60 proc. Alkohol gewaschen, die Waschflüssigkeit wird wieder mit der Seifenlösung vereinigt und das Ausschütteln so lange wiederholt, bis der Petroläther beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterläfst. Nach dieser Methode fand Verfasser folgende Constanten:

	Rindstalg	Schweineschmalz	Palmöl	Olivenöl	Cottonöl
Verseifungszahl	198,3	190,8	199,7	189,0	191,1
Unverseifbares . (Proc.)	0,17	0,12	1,07	1,07	1,05

	Oxydirtes Cottonöl (Blown Oil)	Rüböl	Ricinusöl	Colophonium	Harzöl
Verseifungszahl	153,9	173,8	178,6	173,9	38,5
Unverseifbares . (Proc.)	26,85	1,48	0,59	3,85	80,36

Abgesehen von Harz und Harzöl zeigt der unverseifbare Antheil meist eine deutliche strahlige Krystallisation. Hervorgehoben sei, dafs beim Palmöl auch der Farbstoff unter den unverseifbaren Bestandtheilen sich befindet, dafs ferner das „blownoil“ durch längeres Einblasen von Luft in erwärmtes Cottonöl hergestellt worden war und im vorliegenden Falle noch Mineralöl enthielt. — In Uebereinstimmung mit Henriques fand Verfasser je nach der Verseifungsdauer keine constanten Verseifungszahlen, so beim rohen Wollfett Zahlen zwischen 112,7 und 136,3. Auch die Gesammtsäurezahlen wurden schwankend zwischen 92,2 bis 101,0 bestimmt. Der Annahme von Henriques, dafs diesen Schwankungen eine theilweise Oxydation des Wollfettes zu Grunde liegt, widerspricht der Umstand, dafs das Wollfett, wofür auch seine niedrige Jodzahl (30 etwa) spricht, wenig zur Oxydation geneigt ist. *Vor* seiner Gewinnung ist das Wollfett ja lange Zeit, durch die Wollfasern sehr fein vertheilt, der Einwirkung des Luftsauerstoffs preisgegeben. Mit Lewkowitsch, sowie Darmstädter und

Lifschütz[1]) glaubt Verfasser vielmehr die im Wollfett enthaltenen Lactone als Ursache der mit der Verseifungsdauer steigenden Verseifungszahlen annehmen zu können. Je länger die alkoholische Lauge auf das Wollfett einwirkt, desto mehr Lactone gehen durch einfache Addition von KOH bezw. NaOH in Salze über, und desto höher werden in Folge dessen die Verseifungszahlen. — Auch für Thrane fand Verfasser veränderliche Verseifungszahlen. So gab Stichlingsthran die Zahlen 178,3 bis 209,9, das Unverseifbare dagegen wurde constant zu 1,64 bis 1,76 Proc. gefunden. — Sämmtliche aus den einzelnen Fetten isolirten unverseifbaren Substanzen gaben die Liebermann'sche Cholestolreaction, wobei in der Weise verfahren wurde, daſs eine Lösung von 10 bis 20 mg Substanz in etwa 3 ccm Essigsäureanhydrid in einem engen, vollkommen trockenen Reagenzgläschen nach dem Erkalten vorsichtig mit zwei bis drei Tropfen concentrirter H_2SO_4 versetzt wurde. Hierbei geben die unverseifbaren Substanzen aus Palmöl, Olivenöl, Cottonöl, Rüböl, Ricinusöl und Thran zunächst eine Blaufärbung, dann ein sattes Grün; dieselbe Reaction, wenn auch schwächer, liefern Rindstalg und Schweineschmalz, während Wollfett nur eine Grünfärbung zeigt. In dieser Weise gelingt vielleicht auch der Nachweis von Cottonöl im Schweineschmalz, indem cottonölhaltiges Schmalz sofort Blaufärbung und Uebergang in Grün ergab, reines Schmalz dagegen ohne jede Blaufärbung erst ganz allmählich eine schwache Grünfärbung lieferte. — Das Verfahren der kalten Verseifung nach Henriques eignet sich nach Verfasser auch zur Trennung der Fettsäuren durch fractionirte Verseifung, indem man das Fett oder noch zweckmäſsiger die auf gewöhnliche Weise abgeschiedenen Fettsäuren in einem Gemisch von Alkohol und Petroläther löst und diese Lösung successive neutralisirt. *Rh.*

L. Barthe. Ueber ein einfaches und rasches Verfahren, um die Verseifungszahl von Fetten zu bestimmen[2]). — Man schüttelt eine Lösung von 1 g (nie mehr als 2 g) Fett in 80 bis 100 ccm Aether mit einem Ueberschuſs (etwa 5 bis 6 ccm) von doppeltnormal-alkoholischer Kalilauge (mit 80 grädigem Alkohol bereitet) so lange tüchtig durch, bis sich die Flüssigkeit in zwei klare Schichten trennt. Nach dem vorsichtigen Abdampfen von Aether und Alkohol und nach dem Trocknen des Rückstandes auf dem siedenden Wasserbade unter Umrühren wird in 100 bis 150 ccm Wasser

---

[1]) Ber. 29, 1474; JB. f. 1896, S. 676, 703, 2236. — [2]) Bull. des trav. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; Rev. intern. falsif. 11, 92—94; Ref. Chem. Centr. 69, II, 391.

gelöst und mit Phenolphtaleïn in der üblichen Weise titrirt. Die so gefundenen Köttstorfer'schen Zahlen waren: Mandelöl 196, Erdnufsöl 190,4 bis 191, Leinöl 188,5, Cottonöl 196, Ricinusöl 192,5 bis 193, Cacaobutter 129,5 bis 131,6, Schmalz 196. *Rh.*

K. Farnsteiner. Die Trennung der ungesättigten von den gesättigten Fettsäuren[1]). — Bei den Versuchen, Gemische von bekanntem Gehalt an gesättigten (festen) und ungesättigten (flüssigen) Fettsäuren nach dem Verfahren von Muter und de Koningh zu analysiren, wurden durchweg beträchtlich zu viel feste und zu wenig flüssige Säuren erhalten. Der Verlust an flüssigen Säuren ist zum Theil durch die Schwierigkeit der Extraction der compacten Bleisalze in der Kälte bedingt. Das Arbeiten in der Wärme ist wegen des als Lösungsmittel dienenden Aethers unbequem; aufserdem ist das Verfahren umständlich. Vortheilhafter ist es, Benzol zu verwenden. Dieses verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber den Bleisalzen der flüssigen Fettsäuren wie Aether; in mäfsiger Wärme jedoch werden die Bleisalze der festen Fettsäuren gleichfalls davon gelöst. Beim Abkühlen fallen diese Salze in krystallinischer, leicht filtrirbarer Form so gut wie vollständig wieder aus, während die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren in Lösung bleiben. 0,6 bis 1 g Fett werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben verseift; nach dem üblichen Verfahren werden dann die Bleiseifen hergestellt, die man nach dem Waschen durch Einstellen des Kolbens in heifses Wasser zum Schmelzen bringt. Dadurch legt sich die Masse glatt an die Wandungen an, so dafs sie durch Abtupfen mit einer Filtrirpapierrolle von den letzten Spuren Wasser befreit werden kann. Man löst dann die Bleiseifen bei mäfsiger Wärme in 50 ccm Benzol, läfst bei gewöhnlicher Temperatur 15 Minuten stehen und kühlt darauf die Flüssigkeit etwa zwei Stunden auf 8 bis 12° ab. Zur bequemen Filtration der benzolischen Lösung wird eine kleine Vorrichtung empfohlen, die darin besteht, dafs auf den Kolben ein doppelt durchbohrter Stopfen aufgesetzt wird, der eine kurze, gerade und eine bis fast auf den Boden reichende längere, gebogene Röhre trägt. Diese letztere wird an dem in den Kolben reichenden Ende mit einem Wattepfropfen verschlossen; durch die kurze Röhre wird mittelst eines Gummiballes Luft eingedrückt. Dadurch wird die Lösung durch das Wattefilter getrieben. Der Rückstand wird noch zweimal in 25 ccm Benzol gelöst, und nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit in gleicher Weise filtrirt. Aus

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 390—399.

den vereinigten benzolischen Lösungen werden durch Salzsäure die freien Säuren abgeschieden, die dann durch Abdestilliren des Benzols im Wasserstoffstrome gewonnen werden. Die im Kolben zurückgebliebenen Bleisalze werden in Benzol gelöst und durch Salzsäure gleichfalls zersetzt, indem man 15 Minuten lang am Rückflufskühler erwärmt. Liegen freie Fettsäuren zur Analyse vor, so stellt man deren Bleisalze durch Erwärmen mit Bleihydroxyd in benzolischer Lösung dar und verfährt bei der Trennung, wie oben angegeben. Bei dieser Art der Trennung wurden von den flüssigen Fettsäuren 1 bis fast 3 Proc. zu wenig, von den festen bis zu 1,65 Proc. zu viel gefunden. Der Umstand, dafs bei dem Verfahren die festen Säuren in so bequemer Weise gewonnen werden, läfst dasselbe besonders geeignet erscheinen zur Trennung der Bleisalze der Fettsäuren des Olivenöls zwecks Gewinnung etwa vorhandener Arachinsäure. Am Schlusse der Abhandlung wird ein Verfahren angegeben, die Menge der in einem Fette vorhandenen ungesättigten Säuren durch Rechnung aus der Jodzahl des Fettes und der Jodzahl der ungesättigten Säuren zu ermitteln. Das Resultat soll etwas zu hoch ausfallen. *Smdt.*

A. Bömer. Beiträge zur Analyse der Fette. I. Ueber Gewinnung und Krystallformen von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten[1]. — Das verschiedene Verhalten des aus thierischem und des aus pflanzlichem Fette abscheidbaren Cholesterins ist zuerst von E. Salkowski zum Nachweis von Verfälschungen empfohlen worden. Die Schwierigkeiten, die bei der Ausschüttelung des Cholesterins aus den verseiften Fetten entstehen, haben eine allgemeinere Anwendung des Verfahrens verhindert. Verfasser hat nun eine Methode ausgearbeitet, bei deren Befolgung diese Mängel vermieden werden. In der Abhandlung werden in ausführlicher Weise die Versuche beschrieben, welche nöthig waren, um die besten Arbeitsbedingungen aufzufinden; dann wird folgende Vorschrift gegeben. 50 g Fett werden in einem Kolben von 1 Liter Inhalt mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kalihydrat und 1 Liter Alkohol von 70° Tr.) am Steigrohre verseift. Die Lösung wird eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbade belassen, dann in einen Scheidetrichter von 1 bis $1^1/_2$ Liter Inhalt gegossen; die Seifenreste werden mit 200 ccm Wasser hineingespült. Nach dem Abkühlen setzt man 500 ccm Aether hinzu und schüttelt eine Minute lang kräftig durch. Nach der schnell eintretenden Trennung der Schichten wird die Seifenlösung abgelassen und noch

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 21—49.

zwei- bis dreimal mit 200 bis 250 ccm Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand nochmals mit 10 ccm obiger Kalilauge fünf bis zehn Minuten lang im heifsen Wasserbade verseift. Die Flüssigkeit wird mit 20 ccm Wasser in einen kleinen Scheidetrichter gespült und mit etwa 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Nach dreimaligem Waschen der Aetherlösung mit 5 bis 10 ccm Wasser wird dieselbe filtrirt; der Aether wird abdestillirt und der Verdampfungsrückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Zum schnellen Gelingen der Arbeit ist genaue Innehaltung der Mengenverhältnisse nöthig. Um zu erfahren, bis zu welchem Grade der Nachweis von *Phytosterin* (unverseifbarer Bestandtheil der Pflanzenfette) in *Cholesterin* möglich ist, war es nöthig, die Krystallformen und die Schmelzpunkte beider Körper genau kennen zu lernen und zu prüfen, wie sich Gemische beider Körper verhalten. Schon beim Krystallisiren des Cholesterins und Phytosterins sind Unterschiede zu bemerken, die bei mikroskopischer Betrachtung deutlich hervortreten. Cholesterin krystallisirt in dünnen Tafeln von rhombischem Umrifs, die häufig einen einspringenden Winkel zeigen; doch finden sich mitunter auch unvollständige Formen. Phytosterin liefert sternförmig oder in Büscheln angeordnete Nadeln, bei langsamer Ausscheidung sehr schön ausgebildete, meist etwas langgezogene, sechsseitige Tafeln. Mitunter sind diese zweiseitig zugespitzt, doch finden sich neben einander verschiedene Formen. Abbildungen der beobachteten Formen, sowohl des Cholesterins, wie des Phytosterins, sind in der Originalabhandlung gegeben; ebenso werden dort krystallographische Einzelheiten beschrieben. In Gemischen von beiden Körpern treten Formen auf, die je nach dem Vorwiegen des einen oder des anderen derselben verschieden sind. Die Untersuchungen haben gezeigt, dafs in Mischungen beide Körper nicht getrennt krystallisiren, dafs, wenn beide in gleichen Mengen oder vorwiegend Phytosterin vorhanden ist, die Formen des Phytosterins oder doch sehr ähnliche entstehen und dafs, wenn Cholesterin vorherrscht, charakteristische Formen entstehen, die sich von denen der beiden reinen Körper deutlich unterscheiden. *Smdt.*

A. Bömer. Beiträge zur Analyse der Fette. II. Ueber die Schmelzpunkte von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten und die Menge des in den Fetten vorhandenen unverseifbaren Antheiles[1]). — Die Literaturangaben über den Schmelzpunkt schwanken bei *Cholesterin* zwischen 144,5 und 146°, bei *Phyto-*

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 81—96.

sterin zwischen 131,5 bis 138°. Es ist zu vermuthen, dafs das Phytosterin keine vollständig einheitliche Substanz ist. In der Abhandlung wird das Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung genau beschrieben, und in einer Tabelle werden die bei der Untersuchung von 56 verschiedenen Cholesterin- und 23 verschiedenen Phytosterinproben beobachteten Schmelzpunkte angeführt. Auch die Krystallformen sind geprüft und beschrieben worden. Nach den Befunden kommt in thierischen Fetten nur Cholesterin vor, und zwar betrug die Menge bei Schweinefett zwischen 0,1011 bis 0,2780, im Mittel 0,1774 Proc. (fünfmaliges Ausziehen der Seife mit Aether). Die Schmelzpunkte des Cholesterins aus 38 untersuchten Schweinefetten lagen im Mittel bei 146,7° (Beginn des Schmelzens) und 147,4° (Beginn des Fliefsens). Die Angabe Salkowski's, dafs aus Butter ein bei 145 bis 146° schmelzendes Cholesterin nicht gewonnen werden kann, dafs dieses vielmehr um 5° niedriger schmilzt, konnte nicht bestätigt werden. Das Cholesterin der Butter scheidet sich leicht, durch Farbstoffe und Lecithin verunreinigt, ab; filtrirt man diese aus der alkoholischen Lösung sich zuerst abscheidenden Verunreinigungen ab und krystallisirt man öfter um, so erhält man ein bei 146° und darüber schmelzendes Cholesterin. Die vielfach verbreitete Angabe, dafs die Butter Phytosterin enthalte, ist somit irrig. Die Cholesterinmengen, die in der Butter gefunden wurden (sieben Proben), schwankten zwischen 0,3116 bis 0,4066 Proc., und betrugen im Mittel 0,3512 Proc. Rohcholesterin. — Das Phytosterin aus Pflanzenfetten ist nicht so leicht rein zu erhalten wie das Cholesterin; es bedarf eines öfteren Umkrystallisirens, ehe der Schmelzpunkt annähernd constant wird. Häufig weichen die Schmelzpunkte erheblich von einander ab. Salkowski gelang es nicht, aus Palmöl Phytosterin herzustellen; er glaubte daher, dafs dieses nur den Samenölen zukomme. Auch im Olivenöl fand er nur geringe Mengen, die er auf mitzerquetschte Samen zurückführte. Wie die vorliegenden Untersuchungen gezeigt haben, enthalten aber beide Oele zweifellos Phytosterin, allerdings in geringerer Menge als Oele aus Pflanzensamen. Im Allgemeinen ist der Gehalt pflanzlicher Oele an Phytosterin gröfser als der thierischer Fette an Cholesterin. Die bei den verschiedenen Phytosterinproben beobachteten Schmelzpunkte lagen im:

	Beginn des Schmelzens	Beginn des Fliefsens
Minimum	bei 135,5°	136°
Maximum	„ 141,0°	141,5°
Mittel	„ 137,5°	137,8°

Auch von Gemischen des Phytosterins und Cholesterins in bekannten Mengenverhältnissen sind die Schmelzpunkte bestimmt worden und in der Abhandlung angegeben. Dabei wurde gefunden, dafs der Schmelzpunkt der Gemische der reinen Substanzen ganz annähernd dem aus dem Mengenverhältnifs und den Schmelzpunkten der Componenten berechneten Schmelzpunkt entspricht. Eine Entmischung der Cholesterin-Phytosteringemische findet beim öfteren Umkrystallisiren nicht statt. Durch die Schmelzpunktsbestimmung kann eine Mischung von viel Cholesterin mit wenig Phytosterin nicht erkannt werden; nach der Krystallform jedoch erweist sie sich noch als phytosterinhaltig. Auf Grund seiner Beobachtungen kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs, wenn es sich nicht um sehr grofse Mengen handelt, Zusätze von thierischen Fetten zu pflanzlichen durch die Phytosterinprobe nicht erkannt werden können, dafs es dagegen leicht gelingt, verhältnifsmäfsig kleine Mengen pflanzlicher Oele in thierischen Fetten nachzuweisen. Er empfiehlt daher die Methode für den Nachweis von Pflanzenölen im Leberthran, von Baumwollsamenöl im Schweinefett und unter Umständen zur Entdeckung von Margarine in der Butter, namentlich wenn die Reichert-Meifsl'sche Methode versagt. *Smdt.*

A. Bömer. Beiträge zur Analyse der Fette. III. Ueber den Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett[1]. — Für den Nachweis des Baumwollsamenöles im Schmalz sind verschiedene Farbreactionen, ferner die Bestimmung der Jodzahl des Fettes und der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren empfohlen worden. Die Farbreactionen, von denen die Bechi'sche am meisten empfohlen wird, sind nur mit Vorsicht anzuwenden, weil sie einerseits bei erhitztem Oel nicht eintreten, andererseits positiv ausfallen können, wenn das Schmalz z. B. mit Zwiebeln erhitzt wurde. Die Jodzahl des Fettes giebt keinen sicheren Anhaltspunkt für die Beurtheilung, weil sich Höchstgrenzen für die Jodzahl des Schweineschmalzes mit Sicherheit nicht aufstellen lassen. Etwas aussichtsvoller ist die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, obwohl auch hier der Umstand hinderlich ist, dafs keine Höchstgrenzen für reines Schmalz festgesetzt werden können. Nach Beobachtungen des Verfassers, der 24 reine Schmalze untersuchte, schwankten die Zahlen für inländisches Schweinefett zwischen 93,5 und 103,7, für amerikanisches zwischen 95,2 und 104,9. Da der Untersucher meistens die Herkunft der Fette nicht kennt, ist es möglich, dafs 10 bis 20 Proc. Baumwollsamenöl auf diesem

[1] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 532—552.

Wege nicht entdeckt werden. Bei den Untersuchungen ist die von Muter und de Koningh angegebene und von Wallenstein und Fink modificirte Methode nach verschiedenen Richtungen hin geprüft worden. Die dabei gemachten Erfahrungen sind in der Abhandlung niedergelegt. Auch das Verfahren von Mansfeld[1], an Stelle der Bleiseifen die Zinkseifen und aus diesen die flüssigen Oelsäuren herzustellen, ist nachgeprüft worden. Dabei hat sich gezeigt, dafs es vortheilhaft ist, die Seifen nicht mit Hülfe von Zinkoxyd, sondern mittelst Zinksulfat herzustellen. Auch wurde gefunden, dafs die Jodzahl direct im ölsauren Zink bestimmt werden kann, und dafs es nicht nöthig ist, dazu erst die freien Säuren abzuscheiden. Es wird aber noch eine Nachprüfung empfohlen. Vortheilhaft ist es, sich zum Nachweise des Baumwollsamenöles der *Phytosterinprobe* zu bedienen. Verfasser giebt zunächst an, dafs die Schmelzpunkte in seinen früheren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand[2]) uncorrigirt sind. Er weist ferner darauf hin, dafs zur Entdeckung der genannten Fälschung weniger empfehlenswerth ist, die Schmelzpunkte zu bestimmen, und dafs es eher zum Ziele führt, die Krystallformen zu ermitteln. Dies hat gleichzeitig den Vortheil, dafs es genügt, 10 g Schmalz in Arbeit zu nehmen, wodurch die Arbeit wesentlich einfacher wird und geringere Aethermengen erforderlich sind. Um das Verfahren auf seine Anwendbarkeit für die Schmalzanalyse zu prüfen, wurden Gemische aus verschiedenen Schmalzen mit verschiedenen Baumwollsamenölen und in wechselndem Mengenverhältnifs hergestellt. Nach der früher beschriebenen Methode wurde das Cholesterin abgeschieden und dann mikroskopisch dessen Krystallform ermittelt. In Folge des um ein Vielfaches höheren Phytosteringehaltes des Baumwollsamenöles gegenüber dem Cholesteringehalt des Schweinefettes gelingt es so, unter günstigen Verhältnissen 1 bis 2 Proc., im Uebrigen aber 3 bis 4 Proc. des Oeles in einheimischen Schweinefetten nachzuweisen. Nach den bei den Arbeiten gemachten Erfahrungen ist die Methode sicher und verdient vor anderen Verfahren deshalb den Vorzug, weil sie auch bei ranzigem und sogar verdorbenem, ferner bei gezwiebeltem oder sonst verändertem Schmalz gut anwendbar ist. Bei geringer Uebung wird empfohlen, zunächst reines Cholesterin und Phytosterin darzustellen, dann daraus Mischungen zu fertigen und deren Krystallformen zu studiren. *Smdt.*

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. Hyg. Waarenkunde 10, 200—201. — [2]) Siehe vorstehend.

v. Raumer. Die Gewinnung des Cholesterins und Phytosterins aus Thier- und Pflanzenfetten[1]. — Die von Bömer vorgeschlagene Methode zur Gewinnung des *Cholesterins* und *Phytosterins* liefert gute Resultate, doch ist die Menge des verwendeten Aethers eine unangenehm grofse. Man gelangt zu fast ebenso genauen Zahlen, wenn man das Fett verseift, die Seife trocknet und staubfein pulvert und dann im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Aether auszieht. Auch führt es zum Ziel, wenn man die Seife in einem mit einem Wattebausch unten versehenen Scheidetrichter mit Aether ausschüttelt. Eine zweite Verseifung ist nicht erforderlich, da schon nach einmaliger Verseifung bis auf wenige Milligramm alles Unverseifbare durch das Ausziehen oder Ausschütteln gewonnen wird. Man kommt so mit sehr viel geringeren Aethermengen aus, da für das Extrahiren 50 bis 75 ccm, für das dreimal zu wiederholende Ausschütteln 300 ccm der Flüssigkeit genügen. Innerhalb eines Tages können nach diesem Verfahren die Rohcholesterine von sechs Schweinefetten gewonnen werden. Die beobachteten Krystallformen und Schmelzpunkte stimmten mit den bisher gefundenen überein bis auf die Phytosterine aus Sesamöl, bei welchen nach unten abweichende Schmelzpunkte erhalten wurden. *Smdt.*

A. Juckenack und A. Hilger. Die Gewinnung des Cholesterins und Phytosterins aus Thier- und Pflanzenfetten[2]. — Gegenüber einer unter obigem Titel erschienenen Abhandlung von E. von Raumer[3] werden Prioritätsansprüche geltend gemacht unter Hinweis auf eine frühere Arbeit der Verfasser[4]. Zur Extraction mit Aether eignen sich die Natronseifen besser als die Kaliseifen und zur Erleichterung des Trocknens ein Zusatz von fettfreiem Filtrirpapier besser als ein solcher von Seesand. *Fa.*

F. Zetzsche. Beiträge zur Phytosterinprobe[5]. — Verfasser hat die Bömer'sche[6] Darstellungsmethode für Phytosterin mit anderen Methoden verglichen und kommt hierbei zu dem Resultate, dafs, wenn auch der genannten Methode noch Mängel anhaften, sie doch die gröfste Ausbeute bei verhältnifsmäfsiger Reinheit liefert. Verfasser bespricht im Anschlufs an die kritische Betrachtung mehrerer Darstellungsmethoden die Krystallform des

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 555—556. — [2] Arch. Pharm. 236, 367—369. — [3] Vgl. das vorangehende Referat. — [4] Die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Bestandtheile der Kaffeesamen, Forschungsberichte üb. Lebensm. 4, 119 ff.; JB. f. 1897, S. 1669 f. — [5] Pharm. Centr.-H. 39, 877—883. — [6] Zeitschr. Nahrungs- u. Genufsm. 1898, S. 38; vgl. die vorangehenden Referate.

Phytosterins, *Cholesterins*, sowie von Gemischen dieser beiden Stoffe. Hierfür sind photographische Belege beigefügt. Von beiden Krystallformen ist diejenige des Phytosterins die einflufsreichere, bei Mischungen entstehen meist Mischformen, welche der Phytosterinform näher stehen als der des Cholesterins. Sinkt der Phytosteringehalt unter 4 bis 5 Proc., so kommt die Cholesterinform zur Geltung. Bei höherem Phytosteringehalt kann jedoch auch ein wenigstens zum Theil getrenntes Krystallisiren eintreten. *Tr.*

Hans Kreis und Otto Wolf. Zum Nachweis des Phytosterins und Cholesterins in Fetten [1]). — Als einfache Methode zur Isolirung des Phytosterins bezw. Cholesterins aus Fetten wird empfohlen, die annähernd neutrale, wässerige Seifenlösung mit Chlorcalciumlösung zu fällen, die Kalkseife durch ein Baumwolltuch zu filtriren, abzupressen und ihr dann durch Kochen mit Alkohol das *Phytosterin* bezw. *Cholesterin* zu entziehen. Es wird auf diese Weise sofort rein weifs erhalten. *Fa.*

Otto Foerster. Zur Extraction von Flüssigkeiten [2]). — Es wird ein *Apparat zur Extraction von Flüssigkeiten mit Aether u. s. w.* beschrieben und durch Zeichnung erläutert. Er eignet sich besonders zur Abscheidung von *Cholesterin* und *Phytosterin* aus Seifenlösungen. *Fa.*

Leo Liebermann und S. Székely. Eine neue Methode der Fettbestimmung in Futtermitteln, Fleisch, Koth u. s. w. [3]). — 5 g Substanz werden mit 30 ccm 50 proc. Kalilauge eine halbe Stunde gekocht, die Masse nach dem Abkühlen mit 30 ccm 90- bis 94 proc. Alkohols vermischt, zehn Minuten erwärmt, nach erneutem Abkühlen vorsichtig mit 100 ccm 20 proc. Schwefelsäure angesäuert, die völlig erkaltete Flüssigkeit 30 mal je zehn Secunden lang in Intervallen von ein bis zwei Minuten mit 50 ccm Petroläther vom Siedep. 60° geschüttelt, der Kolbeninhalt mit gesättigter Kochsalzlösung auf 250 ccm aufgefüllt, 20 ccm des Petroläthers nach dem Verdünnen mit 40 ccm 96 proc. Alkohols mit $^1/_{10}$-normal-alkoholischer Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator (1 ccm einer 1 proc. alkoholischen Lösung) titrirt und die so neutralisirte Lösung eingedampft und gewogen. Zur Berechnung der Fettmenge hat man zunächst die zugefügten 0,01 g Phenolphtaleïn abzuziehen und aus den Kaliumsalzen dann die Glycerinester zu berechnen. Man findet also: $F = \left[\frac{S - 0{,}01 - (K + 0{,}00255)}{a}\right] \cdot 250$,

[1]) Chemikerzeit. 22, 805—806. — [2]) Daselbst, S. 421—422. — [3]) Pflüger's Arch. 72, 360—366; Ref. Chem. Centr. 69, II, 645—646.

wenn F den Fettgehalt der Substanz in Procenten, S das Gewicht des fettsauren Kaliums plus Phenolphtaleïn in 20 ccm Petroläther, K die zur Titrirung von 20 ccm Petrolätherlösung verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge und a das Gewicht der zur Untersuchung verwendeten Substanz in Grammen bedeutet. Die Methode giebt bei verschiedenen Oelkuchen, Trockenschlempen, Fleisch und Fäces gute Resultate. Bei älteren Heusorten ist länger, bis zu einer Stunde, mit Kalilauge zu kochen. Bei Mehlen und mehlreichen Körnern empfiehlt es sich, die 5 g Substanz zuerst eine halbe Stunde mit 30 ccm 10 proc. Schwefelsäure und dann nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser und Zusatz von 50 ccm 50 proc. Kalilauge eine halbe Stunde zu kochen. Nach dem Ansäuern mit 60 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,3 und dem Ausschütteln mit Petroläther wird nicht mit Kochsalzlösung, sondern mit 50 ccm etwa 94 proc. Alkohols aufgefüllt. Bei grofsem Stearingehalte der Fette wird wiederholt mit Petroläther extrahirt, da die Stearinsäure in Petroläther nicht sehr leicht löslich ist. Die mit dieser Methode erzielten Resultate stimmten gut mit den bei der gewöhnlichen Aetherextractionsmethode im Soxhletschen Apparate gewonnenen Werthen überein. *Wt.*

F. Tangl und S. Weiser. Einige Fettbestimmungen nach der Liebermann'schen Verseifungsmethode [1]. — Vergleichende *Fettbestimmungen* nach den Methoden von Dormeyer und von Liebermann und Székely ergaben, dafs nach der letzteren Methode geringe Mengen von Fett mehr gefunden werden wie nach der ersteren. *Wt.*

Erwin Voit. Ein Beitrag zur Methode der *Fettbestimmung.* Nach Versuchen von Otto Krummacher [2]. — Hiernach genügt eine 14 stündige Extraction der Organe mit Aether im Soxhletapparate, wenn dieselben vorher sorgfältig mit Alkohol behandelt sind. Die von Dormeyer [3] für nothwendig erachtete Pepsinverdauung ergiebt nur sehr geringe Mengen weiteren Fettes. Da die Aetherauszüge, namentlich die der verdauten Masse, nicht nur Fette enthalten, darf der Aetherrückstand nicht direct als *Fett* angesprochen werden. *Wt.*

Joseph Nerking. Neue Beiträge zur *Fettbestimmung* in thierischen Geweben und Flüssigkeiten [4]. — Verfasser benutzt

---

[1]) Pflüger's Arch. 72, 367—369; Ref. Chem. Centr. 69, II, 646. — [2]) Zeitschr. Biol. 35, 555—582; Ref. Chem. Centr. 69, I, 479. — [3]) Pflüger's Arch. 65, 90; JB. f. 1897, S. 1322. — [4]) Pflüger's Arch. 73, 172—183; Ref. Chem. Centr. 69, II, 947.

zur Extraction der durch Verdauung nach Dormeyer[1]) erhaltenen Flüssigkeit einen von ihm zu diesem Zweck eigens construirten Extractionscylinder, in welchem bei sehr fettreichen Materien auch die Verdauung gleich vorgenommen wird. Da die Verdauung des Fleischpulvers meist 48 Stunden und oft noch länger dauert, löst Verfasser die Substanz durch dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit 2 proc. Salzsäure. Der hierbei hinterbleibende kleine Rückstand wird abfiltrirt und ebenfalls mit Aether extrahirt. Durch die Behandlung mit der Salzsäure werden weder Neutralfette gespalten, noch Fettsäuren zersetzt. *Wt.*

Joseph Nerking. Ueber O. Polimanti's Methode zur Fettbestimmung[2]). — Verfasser fand, daſs die Methode zur *Fettbestimmung* von O. Polimanti im Vergleich zu der von Pflüger und Dormeyer zu niedrige Werthe liefert. *Wt.*

Ferdinand und Jules Jean. Bestimmung des neutralen Fettes in den industriellen Fettsäuren[3]). — Hierüber ist bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet worden[4]). *Rh.*

Ferd. Jean. Aschebestimmung in Fetten[5]). — Verfasser empfiehlt die Methode von Delecoeullerie, nach welcher man in das bei mäſsiger Wärme geschmolzene Fett ein aschefreies Filter verkehrt einsteckt und die Spitze anzündet, die wie ein Docht ruhig brennt. Auch Fettproducte mit 20 Proc. Wasser verbrennen auf diese Weise ohne jedes Spritzen. *Rh.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von haltbaren Jod- und Bromfetten. D. R.-P. Nr. 96495[6]). — Man läſst Chlorjod oder Chlorbrom auf Fette in solcher Menge einwirken, die zur Bildung der höchst gejodeten oder gebromten Verbindung unzureichend ist. Solche *Jod*- oder *Bromfette* sind im Aussehen und Geschmack kaum von den ursprünglichen Fetten zu unterscheiden und unbegrenzt haltbar. Durch Verseifen mit Alkalien kann man aus ihnen halogenisirte Fettsäuren gewinnen. Die Jod- und Bromfette besitzen werthvolle therapeutische Eigenschaften. *Sd.*

Hugo Winternitz. Ueber Jodfette und ihr Verhalten im Organismus, nebst Untersuchungen über das Verhalten von Jodalkalien in den Geweben des Körpers[7]). — Die Jodfette stellte Verfasser wie folgt dar: Das Fett (Schweinefett, Sesamöl, Mandelöl,

---

[1]) Pflüger's Arch. **65**, 90; JB. f. 1897, S. 1322. — [2]) Pflüger's Arch. **71**, 427—430; Ref. Chem. Centr. **69**, I, 1209. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 254—256. — [4]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1323. — [5]) Rev. intern. falsif. **11**, 126; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 608. — [6]) Patentbl. **19**, 270. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. **24**, 325—348.

Cacaobutter u. s. w.) wurde mit der berechneten Menge Jodmonochlorid in einem grofsen Volumen Alkohol bei 40 bis 50° kräftig geschüttelt, bis alles Jod und Chlor aufgenommen war. Das vom Alkohol getrennte Jodfett wurde mit Alkohol bei 40° wiederholt gewaschen, vom anhaftenden Alkohol im Vacuum befreit und getrocknet. *Versuche an Hühnern.* Bei der Fütterung mit 11,5 proc. Jodfett wurden von 95 g Fett 27 g mit 3,1 g Jod resorbirt, im Magendarminhalt und in den Excrementen fanden sich 1,51 g Jod, somit verblieb ungefähr die Hälfte des Jods im Körper. Bei Fütterung mit 1,9 proc. Jodfett wurden von 105 g Fett 88 g resorbirt; im Magendarminhalt und in den Excrementen fanden sich 0,72 g Jod; es waren somit 0,9 g Jod entsprechend 50 g des verfütterten Fettes zurückgeblieben. *Versuche an Hunden.* Ein Hund von 7 kg Gewicht erhielt innerhalb elf Tagen neben fettfreiem Pferdefleisch insgesammt 476 g Jodfett mit einem Gehalt von 5,56 Proc. Jod. Der Hund nahm während der Fütterung um 450 g an Gewicht ab und starb am zwölften Tage; in dem Körpergewebe wurden 10 g Jod aufgespeichert. *Kleine* Jodmengen sind ohne wesentlichen Einflufs auf den Stoffwechsel und mit minderwerthigen Jodfetten ist eine Jodfettmast zu erzielen. Ein Hund von 4,65 kg Gewicht verzehrte neben fettfreiem Fleisch (200 g täglich) in 28 Tagen 1490 g 0,22 proc. Jodfett und nahm an Gewicht um 850 g zu; in seinem Körper waren 1,56 g Jod aufgespeichert. Eine Abspaltung von Jod aus Jodfetten in Form von Jodalkali erfolgt im Blute, in der Galle und im natürlichen Pankreassecret; im künstlichen Pankreassaft hingegen und im Magensaft findet mangels der Alkalescenz keine Jodabspaltung statt. Im Harn und in dem Fett der Bauchhöhle läfst sich noch mehrere Wochen nach der Jodfettfütterung Jod nachweisen, nicht aber in dem Fett der Leber, Muskeln und Knochen. In das Milchfett einer Ziege gingen 5 Proc. des in fünf Tagen verfütterten Jodfettes (430 g) über; bei Jodkalifütterung findet sich der gröfsere Theil des Jods im Milchserum als Alkali. Bei Jodkaliumgaben findet nur spurenweise Jodfettaddition statt, und zwar in der Milchdrüse, im Knochenmark und in den Haaren. *Kühn.*

Schmalz, Knochenfett, Wollfett. — H. Schlegel. Zur Beurtheilung des amerikanischen Schweinefettes [1]). — Verfasser fafste seine Erfahrungen über das *amerikanische Schweinefett* des Handels dahin zusammen, dafs dasselbe in den meisten Fällen

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. etc. 4, 350—352; Ref. Chem. Centr. 69, I, 275—276.

nicht das durch Ausschmelzen gewonnene Fett, sondern ein aus dem Rohfett durch sogenannte Raffination hergestelltes Fabrikat ist. Deshalb können die von direct ausgeschmolzenem amerikanischem Schweinefett erhaltenen Jodzahlen nicht ohne Weiteres zur Beurtheilung des amerikanischen Schweinefettes des Handels herangezogen werden. Die bisherige Grenze von 64 für die Jodzahl ist beizubehalten, und als Grenze für die Oelsäurejodzahl dürfte 102 anzunehmen sein. *Wt.*

A. Fernau. Ueber abnormale Jodzahlen von Schweinefetten[1]). — Verfasser schlofs aus einer grofsen Anzahl von Versuchen, dafs allein aus der *äufseren Jodzahl* von über 65 nicht auf eine *Verfälschung des Schweinefettes durch Pflanzenöle* geschlossen werden darf. *Wt.*

F. Voigtländer. Ueber die Beurtheilung des amerikanischen Schmalzes[2]). — In der Abhandlung wird zunächst der Unterschied zwischen deutschem und amerikanischem Schmalz besprochen; dann wird dargelegt, welchen Einflufs die Fütterung und die Herstellungsweise auf die Beschaffenheit des Schmalzes haben. Die Untersuchungsmethoden, wie Bestimmung der Jodzahl, der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, Nachweis des Phytosterins, Ermittelung des specifischen Gewichtes, des Brechungsvermögens und des Schmelzpunktes, der Nachweis von Talg durch Umkrystallisiren des Fettes aus Aether oder Benzol, die Untersuchung der Prefsrückstände des Schmalzes werden einer kritischen Besprechung unterzogen. Ein in Handelskreisen übliches, dem Chemiker wenig bekanntes Verfahren besteht darin, etwa 30 g Schmalz zu schmelzen, wieder erstarren zu lassen und dann mit dem Messer zu streichen. Reines Schmalz zeigt eine sehr blanke, feinkörnige Schnittfläche mit atlasseidenem Glanz. Schmalz, welches einen Zusatz von Pflanzenöl oder von Pflanzenöl und Talg erhalten hat, zeigt eine rauhe und stumpfe Oberfläche. Auch die Farbenreactionen werden besprochen. Zum Schlufs spricht sich der Verfasser dahin aus, dafs es nicht angebracht ist, eine bestimmte Jodzahl für amerikanisches Schmalz aufzustellen; vielmehr soll die Beurtheilung abhängig sein von der Gesammtanalyse unter besonderer Berücksichtigung der specifischen äufseren Eigenschaften. *Smdt.*

B. Kohlmann. Ueber die nach dem Gesetz vom 15. Juni 1897, den Verkehr mit Butter, Margarine u. s. w. betreffend, erforder-

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. Hyg. Waarenkunde 12, 69; Ref. Chem. Centr. 69. I, 1005. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 857—864.

lichen chemischen Untersuchungen [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs es nur für die Untersuchung des *amerikanischen Schweinefettes* noch an ausreichenden Verfahren zur Entdeckung von Verfälschungen im geringen Umfange fehlt. Er empfiehlt zur Vorprüfung Maumené's Schwefelsäure-Erhitzungsprobe, die Wulstprobe mit dem Fett selbst und die Wulstprobe mit dem in Aether löslichen Theile des Fettes. Bei der letzteren Probe wulstet amerikanisches Schweinefett, während mit Pflanzenölen verschnittene thierische Fette, „Kunstfette", nicht wulsten. *Wt.*

J. H. Coste und E. J. Parry. Rindsklauenfett [2]). — Verfasser untersuchten zwei Proben selbst hergestelltes Fett von Rindsfüfsen. Sie fanden specifisches Gewicht 0,9169 und 0,9174 bei 15,5°; Jodzahl (Hübl) 71,1 und 72,4; Verseifungszahl 196,6 und 197,4. Die Constanten der Fettsäuren sind folgende: Specifisches Gewicht bei 100° C. 0,8742 und 0,8800; Jodzahl 74,5 und 75,8; Schmelzp. 29,2 und 28,5°; Erstarrungspunkt 26,1°. *Kühn.*

A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff. Beiträge zur technischen Analyse der Knochenfette [3]). — Die Verfasser besprechen die in der Technik üblichen Methoden der *Knochenfettanalyse*, insbesondere die Bestimmungen des Wassers, der fremden fettfreien Beimengungen, des reinen Fettes, des Erstarrungspunktes der Fettsäuren (Titer), sowie der unverseifbaren Bestandtheile. Einige Abänderungsvorschläge werden durch gut stimmende Analysenergebnisse zur Anwendung empfohlen. Nach den modificirten Methoden der Verfasser untersucht, enthielten russische und englische Knochenfette 92,45 bis 99,15 Proc. reines Fett, 0,75 bis 6,55 Proc. Wasser, 0,05 bis 0,30 Proc. organische, 0,15 bis 0,90 Proc. anorganische Beimengungen, 0,50 bis 1,80 Proc. unverseifbare Bestandtheile und einen Titer von 39,1 bis 42,5°. *Gthr.*

Garcano. Untersuchung des Leberthrans [4]). — *Leberthran* zeigt stets schwach saure Reaction; seine Constanten ergaben sich zu: Spec. Gew. 0,92 bis 0,927. Köttstorfer'sche Zahl 183 bis 206. Jodzahl 126,8 bis 156,6. Refractometerzahl (Zeifs) 75 bei 25° C. (ranziges Oel 79°). — Charakteristisch für Leberthran ist folgende Reaction: Ein Tropfen Leberthran, in 2 ccm CS_2 gelöst, giebt mit einem Tropfen Schwefelsäure eine amethyst-violette Färbung, die nach fünf Minuten in ziegelroth übergeht. Robbenthran dagegen giebt sofort eine ziegelrothe Färbung. *Rh.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 102—109; Ref. Chem. Centr. 69, I, 755. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 4—5. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 5—8, 21—23. — [4]) Rev. intern. falsif. 11, 92; Ref. Chem. Centr. 69, II, 383.

A. Gawalowski. Beitrag zur Leberthranprüfung [1]). — Eine von P. Tozelli in der deutsch-amerikanischen Apothekerzeitung mitgetheilte Prüfungsmethode zum Nachweis von Fisch- und Robbenthran im *Leberthran* wird nachgeprüft und als unzuverlässig und zum Theil ganz unbrauchbar bezeichnet. *Gthr.*

Eugen Ljubarsky. Ueber die flüssigen Fettsäuren des Seehundsfettes [2]). — Das Fett des kaspischen Seehundes ist eine röthliche Flüssigkeit von unangenehmem, thranigem Geruch; unter dem Einflufs der Luft unter Hautbildung und Dunkelfärbung leicht oxydirbar. Durch Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge und Zerlegung der Seife mit Schwefelsäure wurde ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes und mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel erhalten. Die aus diesem Säuregemisch erhaltenen Bleisalze wurden in ätherlösliche und ätherunlösliche getrennt und hierauf mit Salzsäure zersetzt. Die aus dem ätherunlöslichen Antheil erhaltene Säure wurde durch diese Eigenschaft und ihren Schmelzpunkt als *Palmitinsäure* erkannt. Sie betrug 17 Proc. der Gesammtsäuremenge. Die übrigen 83 Proc. bestanden aus flüssigen, ungesättigten Fettsäuren. Säuren der Leinölreihe wurden unter diesen nicht aufgefunden. Mit Kaliumpermanganat oxydirt, lieferten sie ein Product, dessen analytischer Befund auf eine *Dioxymargarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_4$, Schmelzp. 124 bis 125° hinwies. Bei der Ueberführung derselben in eine gesättigte Fettsäure erwies es sich aber, dafs eine *molekulare Verbindung* aus *Dioxypalmitinsäure* und *Dioxystearinsäure* vorlag, mit ausgesprochenen physikalischen Constanten, die in manchen Beziehungen erheblich von den Eigenschaften der Componenten abwichen. Beispielsweise ist die Dioxystearinsäure nahezu unlöslich in heifsem Wasser, während sie sich in Verbindung mit Dioxypalmitinsäure darin löst. Das Fett des kaspischen Seehundes enthält also neben Palmitinsäure die der Dioxystearinsäure und Dioxypalmitinsäure entsprechenden ungesättigten Säuren *Oelsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, und *Physetölsäure*, $C_{16}H_{30}O_2$, und zwar die letztere in gröfserer Menge. *Kn.*

Ed. Dowzard. Nachweis von Robbenöl im Leberthran [3]). — Im Amagat-Jean'schen Oleorefractometer zeigt reiner Leberthran + 43,5 bis 45, Robbenthran dagegen + 32 Refractometergrade bei 22° C. Vor der Untersuchung mufs man zunächst das

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**, 67—68. — [2]) J. pr. Chem. [2] **57**, 19—27; J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 45—51. — [3]) Pharm. J. Transact. [4] **6**, 532; Apoth.-Zeitg. **13**, 449.

Oel mit Alkohol vom spec. Gew. 0,8 schütteln, das Gemisch auf 30° erwärmen und das nach der Trennung abgeheberte Oel bei 110° trocknen. *Rh.*

L. Darmstädter und J. Lifschütz[1]). Beiträge zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Wollfettes. [V. Mittheilung[2]).] — Das nach Abscheidung des Wachses erhaltene dickflüssige Weichfett, das 85 bis 90 Proc. des Wollfettes ausmacht, wurde mit alkoholischem Normalkali in etwa drei Stunden verseift. Unter den Säuren des Weichfettes, 40 bis 45 Proc. desselben an Menge, fanden sich weder Lanocerin- noch Lanopalminsäure, wohl aber neben erheblichen Mengen Myristin- und Carnaubasäuren gröfsere Mengen, etwa 40 Proc. des sauren Theiles, der bereits bei den Säuren des Wollfettwachses erwähnten öligen Säure. — Mittelst Petroläther wurden aus dem verseiften Weichfett die darin enthaltenen Alkohole, roh etwa 55 bis 60 Proc. vom Weichfett, isolirt und mittelst Methylalkohol bezw. Methyl- + Aethylalkohol von einander getrennt. Cholesterin liefs sich darin nicht nachweisen, auch nicht mit der Liebermann'schen Cholestolreaction. — Letztere Reaction zeigt übrigens — und giebt dadurch zu Verwechselungen mit Cholesterin Anlafs — auch das von Bondzynski und Humnicki[3]) dargestellte *Koprosterin*, ein bei 96° schmelzendes Umwandlungsproduct des Cholesterins. — Dagegen fand sich unter den Alkoholen des Weichfettes neben Carnaubyl- und Cerylalkohol in erheblichen Mengen ein Körper, dessen Eigenschaften und Reactionen auf das von Schulze[4]) beschriebene *Isocholesterin* hindeuten, dessen Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung aber mit demselben nicht übereinstimmen. Unter dem Mikroskop kurze, starke Prismen oder Krystallkörner (aus absolut alkoholischer Lösung durch Versetzen mit dem gleichen Volumen Methylalkohol und alsdann mit 5 bis 7 Proc. Wasser), der Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O + H_2O$ bezw. $[(C_{26}H_{45}O)_2O]$, die bei 120 bis 121° oder nach dem Trocknen bei 80°, wobei $^1/_2$ Mol. Wasser entweicht, bei 137 bis 138° schmelzen. Der Körper ist völlig neutral, unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, wenig löslich in Methylalkohol, absorbirt in Chloroformlösung Brom, liefert beim Eindampfen mit concentrirter HNO_3 auf dem Uhrglase einen gelben, beim Anfeuchten mit etwas NH_3 sich rothgelb färbenden Rückstand. Die mit Essigsäureanhydrid gekochte Lösung bleibt nach dem Erkalten völlig klar, färbt sich aber auf

[1]) Ber. 31, 97—103. — [2]) Vgl. Ber. 29, 1474; JB. f. 1896, S. 676, 703, 2236. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 4. — [4]) J. pr. Chem. 7, 163; 9, 325.

Zusatz von einigen Tropfen concentrirter H_2SO_4 unter Kühlung zunächst gelb mit schön grüner Fluorescenz, dann rothgelb und zeigt charakteristische Spectralerscheinungen, die zur Unterscheidung von den die Liebermann'sche Cholestolreaction gebenden Cholesterinen dienen können. Mit Chromsäure liefert dieser isocholesterinartige Körper in der früher angegebenen Weise eine neutrale, bernsteinartig durchsichtige und spröde Masse. — Zur Aufklärung der von A. Lidoff [1]) gemachten Beobachtungen über den Stickstoffgehalt des Wollfettes sei auf das folgende Referat verwiesen. — *Die Säuren des Wollfettwachses.* Aus dem Petrolätherauszug bei Trennung der Wachsalkohole von den Seifen erhielten Verfasser einen etwa 2 Proc. des Wachses ausmachenden Niederschlag, der zur Hälfte etwa aus Cerylalkohol bestand und ferner eine Säure $C_{27}H_{54}O_2$ enthielt, aus Alkohol ein weifses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 78 bis 79°, leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Kohlenwasserstoffen der Fettreihe. Diese Säure halten Verfasser kaum für identisch mit der Cerotinsäure des Bienenwachses, zumal auch der Schmelzpunkt ihres Magnesiumsalzes, 174 bis 176°, von dem des cerotinsauren Magnesiums, 140 bis 145°, abweicht. Die bisherige allgemeine Annahme, dafs die Cerotinsäure einen wesentlichen Theil des Wollfettes ausmacht, ist daher wohl auf eine Verwechselung mit den ihr sehr ähnlichen Lanocerin- und Carnaubasäuren zurückzuführen. Auch Stearin- und Palmitinsäure haben Verfasser bisher weder im Wollfettwachs, noch im Weichfett aufgefunden. *Rh.*

L. Darmstädter und I. Lifschütz. Ueber den Stickstoffgehalt des Wollfettes [2]). — Gegen die Angabe Lidoff's [3]), welcher den Stickstoffgehalt des Wollfettes zu 1,5 bis 3 Proc. angiebt und aus demselben ein stickstoffreiches Product mit 11,8 Proc. N isolirt haben will, beweisen die Verfasser, dafs im Wollfett kein Stickstoff enthalten ist, und dafs das von Lidoff bei Verbrennung nach Dumas gemessene Gas ein Gemisch von schwer verbrennlichen Kohlenwasserstoffen ist. Mischt man nämlich die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat, so erhält man nur 0,2 Proc. N, d. h. eine Menge, die innerhalb der Fehlergrenzen liegt. *Tit.*

L. Darmstädter und J. Lifschütz. Beiträge zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Wollfettes. (VI. vorläufige Mittheilung).

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1897, Nr. 36; JB. f. 1897, S. 1334. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 401—402. — [3]) Daselbst 29, 308; JB. f. 1897, S. 1334.

Die Cholesterine des Wollfettes [1]. — Aus der bei der Trennung mit Methylalkohol erhaltenen Fraction 2 der Alkohole des Weichfettes isolirten Verfasser 1. einen Alkohol 2a, aus Aether kleine weiſse Nadeln, bei 76 bis 77° schmelzend und bei 70 bis 72° erstarrend; derselbe zeigt nicht die charakteristischen Reactionen der Cholesterine; 2. einen Alkohol 2b, aus Petroläther eine kolophoniumähnliche spröde Substanz und 3. einen Alkohol 2c, die Hauptmenge der Fraction 2, eine völlig neutrale, aschefreie, hellgelbe, honigähnliche Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen Solventien; derselbe zeigt folgende Reactionen, auſser denen des Cholesterins: Löst man wenige Milligramme des Körpers in Eisessig und setzt zur kalten Lösung 4 bis 5 Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Lösung ohne Selbsterwärmung schwach rothgelb, wird beim Stehen intensiv grün und zeigt alsdann ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum in Gestalt eines schmalen, tiefdunklen Streifens im Roth zwischen *C* und *d* und eines ebenso schmalen, aber viel schwächeren Streifens auf *D*. Die Farbe hält sich 10 bis 15 Stunden und geht dann durch Grüngelb in Braungelb über, das Spectrum ist aber selbst nach 24 Stunden noch scharf sichtbar. Wahrscheinlich liegt in dem Alkohol 2c ein Hydrat des Cholesterins vor. So lieferte derselbe schon beim Digeriren, schneller beim zweistündigen Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid im offenen Gefäſs auf 120° ein Gemisch von mindestens drei Estern, von denen zwei fest und hochschmelzend sind, während der dritte ein hellgelbes, klar durchsichtiges Fett darstellt. Das Gemisch der festen Ester ist leicht löslich in Aceton und Aether, dagegen unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich in heiſsem Alkohol und leicht löslich in kochendem Eisessig, aus dem es sich nach dem Erkalten in mikroskopischen, langen, hexagonalen Tafeln ausscheidet. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali liefert es ein Gemenge von *Cholesterin* und *Isocholesterin*. Der fettige Ester ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und giebt bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Benzoësäure und den ursprünglichen Alkohol 2c mit seinen charakteristischen Reactionen. Merkwürdiger Weise giebt, wenn man die Esterificirung bei 190 bis 200° unter Druck bewirkt, der aus dem fettartigen Ester isolirte Alkohol nicht mehr die charakteristische Reaction mit Essigschwefelsäure. — Neben Cholesterin muſs sich durch Wasserentziehung auch Isocholesterin gebildet haben; denn beim Ver-

[1]) Ber. 31, 1122—1127.

dünnen der Reactionslösung des Körpers 2 c in Essigschwefelsäure mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid zeigt die Lösung nach etwa einer Stunde neben dem Cholestolstreifen *B* im Roth auch den charakteristischen Streifen *D*–*E* des Isocholesterins. Andererseits läfst sich reines Cholesterin (1 g) durch achtstündiges Kochen mit (50 ccm) einer frisch bereiteten doppeltnormalen alkoholischen Kalilauge von möglichst geringem Wassergehalt am Rückflufskühler in den Alkohol 2 c (0,27 g) und Isocholesterin (0,73 g) verwandeln. Reines Isocholesterin liefs sich in Cholesterin überführen, einmal durch Kochen desselben mit Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter H_2SO_4 oder festen Chlorzinks, ferner bei schnellem Erhitzen der Isocholesterinlösung in viel Essigsäureanhydrid nach Zusatz eines Tropfens concentrirter H_2SO_4 bis nahe zum Sieden. Der Menge nach enthielten 100 Thle. der Alkoholmasse des Weichfettes 50 bis 54 Thle. des Alkohols 2 c, 11 Thle. sogenanntes Isocholesterin, 3 bis 4 Thle. Alkohol 2 a, 6 bis 7 Thle. Alkohol 2 b und 24 bis 30 Thle. Nichtcholesterin. *Rh.*

J. Lifschütz. Zur Prüfung des gereinigten Wollfettes [1]. — Eine empfehlenswerthe Probe auf ein gutes *Wollfett* ist das Einleiten von Wasserdampf in über Wasser geschmolzenes Fett. Ein gut gereinigtes Fett scheidet sich dabei klar und scharf ohne jede trübe Zwischenschicht ab, während ein schlecht gereinigtes oder zum Theil zersetztes Wollfett unterhalb der Fettschicht unter Aufnahme eines grofsen Theiles des Fettes eine weifse, milchige, auch bei langem Stehen sich nicht klärende Emulsion giebt. Bei wasserhaltigem gereinigtem Wollfett genügt es, statt Dampf einzuleiten, die Probe eine halbe Stunde lang über Wasser auf dem Wasserbade zu schmelzen. — Unreine bezw. zersetzte Wollfettpräparate färben sich ($^1/_2$ g), mit Eisessig (5 ccm) gekocht und nach dem Erkalten filtrirt, mit concentrirter H_2SO_4 (4 bis 5 Tropfen) grün. *Rh.*

E. Schulze. Ueber einige Bestandtheile des Wollfettes [2]. — Gegenüber Darmstädter und Lifschütz [3] verweist Verfasser auf spätere Analysen des *Isocholesterins* und des *Isocholesterinbenzoats*, die die Formeln $C_{26}H_{44}O$ bezw. $C_{26}H_{43}OC_7H_5O$ bestätigten. Der Schmelzpunkt des letzteren wurde statt, wie früher, zu 190 bis 191°, zu 194 bis 195° gefunden. — Nach den bisherigen Untersuchungen erscheint die Zusammensetzung des Wollfettes höchst verschieden, wofür schon unter Anderem der schwankende Chole-

[1]) Pharm. Zeitg. **43**, 230; Ref. Chem. Centr. **69**, I, 1002. — [2]) Ber. **31**, 1200—1202. — [3]) Daselbst, S. 97; vgl. vorstehende Referate.

steringehalt spricht. So hat Verfasser entgegen Darmstädter und Lifschütz (l. c.) Wollfett mit mehr als 15 Proc. Cholesterin und nur wenig Isocholesterin unter den Händen gehabt. *Rh.*

C. Schmidt in Magdeburg-Buckau. Verfahren zur Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bezw. Lanoglycerin andererseits. D. R.-P. Nr. 99502[1]). — I. *Rohes Wollfett* wird durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck verseift und durch Krystallisation in in Lösung bleibende Fettsäuren und in sich ausscheidende Gemenge von Fettsäuren und Fettalkoholen getrennt; dem letzteren Gemenge entzieht man mit Aceton bei 60 bis 75° vorwiegend Fettsäuren, welche man vermittelst Alkalien oder Erdalkalien in Seifen verwandelt. Das unreine *Lanoglycerin* wird dann mit alkoholischer Kalilösung ausgekocht, dann entweder in Aether gelöst und mit verdünnten Alkalien geschüttelt oder durch Kneten mit verdünntem Alkohol gereinigt. II. *Verseiftes Wollfett* wird einfach aus alkoholischem Ammoniak umkrystallisirt und, wie unter I angegeben, weiter verarbeitet. III. *Destillirtes Wollfett* wird in einen festen und in einen öligen Antheil getrennt; ersterer wird aus Aceton umkrystallisirt und der Lösung die Fettsäuren durch concentrirte Alkalilaugen oder Erdalkalien entzogen. *Sd.*

Milch, Butter, Käse. — F. Stohmann. Die Milch- und Molkereiproducte. Ein Handbuch für Milchtechniker und Nahrungsmittelchemiker[2]). — Stohmann hat das Erscheinen des vorliegenden Handbuches nicht mehr erlebt; als Schüler, Freund und Fachgenosse des Verfassers hat F. Soxhlet es unternommen, das Buch der Oeffentlichkeit zu übergeben. In diesem seinem letzten Werke legt Stohmann der Fachwelt ein umfassendes, mit aufserordentlicher Sachkenntnifs durchgearbeitetes Handbuch der Milchtechnik vor, in welchem nicht allein die Technologie der Milch und Molkereiproducte, sondern auch die wissenschaftlichen Grundlagen derselben vom physikalischen, chemischen und physiologischen Standpunkte eingehend gewürdigt werden. Demgemäfs werden im ersten Abschnitte die Entstehung, die Eigenschaften der Milch und die darin vorkommenden Stoffe im Allgemeinen besprochen; an das Capitel über das Colostrum schliefsen sich ausführliche Angaben über die Milch der verschiedenen Thierarten, unter denen diejenigen über die Kuhmilch naturgemäfs den breitesten Raum einnehmen. Der zweite Abschnitt ist der Analyse der Milch ge-

[1]) Patentbl. 19, 816. — [2]) Grofs Octav, XXIX und 1031 Seiten, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898.

widmet, welche unter Anführung und kritischer Würdigung der einzelnen Verfahren mit gröfster Sorgfalt behandelt ist. Den Gegenstand des folgenden Abschnittes bilden die in der Milch vorkommenden Mikroorganismen, ihr Ursprung, ihre Zahl und ihre bald nützliche, bald verhängnifsvolle Bedeutung für das Molkereiwesen. Unter Anderem wird hier auch auf die Gesundheitsgefährlichkeit der Milch von erkrankten Thieren hingewiesen; schliefslich werden die Verfahren zur Unschädlichmachung der in der Milch enthaltenen Bacterien nebst den dazu erforderlichen oder in Vorschlag gebrachten Apparaten beschrieben. Der vierte und letzte Abschnitt umfafst das grofse Capitel der Milchverwerthung. Hier haben zunächst alle Angaben einen Platz gefunden, welche sich auf die Verwerthung der Milch durch ihren unmittelbaren Verkauf und die Behandlung vor dem Verkauf, auf den Milchversand und die Controle des Milchhandels beziehen. Dann folgen die Capitel über die Verwerthung der Milch in Form von Butter und deren Untersuchung, welche ihrer Bedeutung entsprechend bis ins Einzelne ausgearbeitet sind. Die Gewinnung der Butter in allen ihren Phasen, ihre Ausarbeitung und Zurichtung für den Versand, schliefslich ihre Eigenschaften, chemische Zusammensetzung und die Verfahren zur Ermittelung derselben werden beschrieben. Bei der Butter kann eine Würdigung des Ersatzstoffes, der Margarine, mit welcher sich das anschliefsende Capitel beschäftigt, nicht umgangen werden. Den Schlufs des Buches bildet die Beschreibung der Käsefabrikation und der sonstigen Verwerthungsweisen der Milch, wie der Darstellung von condensirter Milch, von Kumys und von Kefir. Die umfangreiche Literatur des hier bearbeiteten Stoffes ist übersichtlich geordnet und vollständig zusammengetragen, zahlreiche Quellenangaben gestatten die Verfolgung des Gegenstandes bis zur Originalliteratur, eine grofse Anzahl von Abbildungen unterstützt die Beschreibung von Apparaten und Verfahren, so dafs das Werk denjenigen, denen es gewidmet ist, den Milchtechnikern, Belehrung und Anregung im reichsten Mafse bieten wird. *Kp.*

E. Fritzmann. Ueber Untersuchung und Beurtheilung von Milch im Anschlufs an die Reichsvereinbarungen [1]). — Verfasser zieht zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch gute Lactometer dem Pyknometer und der Mohr'schen Waage vor. Das specifische Gewicht des Milchserums wird am besten nach der Reich'schen Methode bestimmt. Bei vorgeschrittener Zersetzung

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 544—552; Ref. Chem. Centr. 69, II, 944—945.

der Milch ist aufserdem der Gehalt an Milchsäure durch Titriren von 25 ccm mit 100 ccm Wasser verdünnter Milch mit $^1/_{10}$-Normallauge zu ermitteln. Für die Bestimmung der Trockensubstanz verfährt Verfasser in der Weise, dafs 10 g Milch in einer Schale mit 3 ccm Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure versetzt, durch Rühren mit einem Glasstäbchen zum Gerinnen gebracht und nach dem Reinigen des Stäbchens $2^1/_2$ Stunden auf dem siedenden Wasserbade belassen werden. Der Säuregrad der Milch wird besser in der mit Wasser verdünnten als in der unverdünnten Milch bestimmt. Zum Nachweis von Nitraten dient das vom Verfasser [1]) empfohlene Verfahren. Betreffs des Nachweises von Conservirungsmitteln sollte jede Probe nach 36 stündigem Stehen auf ihre Beschaffenheit geprüft werden, bleibt die Gerinnung aus, so liegt Verdacht auf Zusatz von Conservirungsmitteln vor. Als unterste Grenzen für ungewässerte Milch setzt Verfasser die Grenzwerthe 1,0253 spec. Gew. des Serums bei 15° und 7,9 Proc. fettfreie Trockensubstanz fest. Schliefslich stellt Verfasser folgende Forderungen auf: 1. Jede Milch ist nach einstündigem Stehen auf den Schmutzgehalt zu prüfen. 2. Die Milch wird 36 Stunden in warmem Raume aufbewahrt; falls keine Gerinnung eingetreten, ist sie auf Conservirungsmittel zu prüfen. 3a. Ist ein Apparat zur schnellen Bestimmung des Fettgehaltes vorhanden, so müssen Fett, specifisches Gewicht, N_2O_5 bestimmt und der Trockenrückstand nach Fleischmann berechnet werden. 3b. Ist kein Apparat zur schnellen Fettbestimmung vorhanden, so wird der Trockenrückstand, das specifische Gewicht, N_2O_5 und Fett (nach Fleischmann berechnet) bestimmt. 4. Ergiebt sich nach 3. der Verdacht einer Fälschung, so mufs bei einer Beanstandung wegen Wässerung der Trockenrückstand und das specifische Gewicht der Molken, bei einer solchen wegen Entrahmung der Trockenrückstand und das Fett bestimmt werden. *Wt.*

E. Fritzmann. Ist es möglich nachzuweisen, dafs eine als abgerahmte Milch in den Handel gebrachte Waare ein Gemisch von Vollmilch mit abgerahmter Milch ist? [2]). — Nach der Ansicht des Verfassers ist dieser Nachweis nicht zu erbringen. *Wt.*

H. Droop Richmond. Die Zusammensetzung von Milch und Milchproducten [3]). — Die Arbeit enthält eine Uebersicht über die Ergebnisse der Untersuchung von 12907 unverfälschten Milch-

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 610; JB. f. 1897, S. 1347. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 785—790; Ref. Chem. Centr. 70, I, 64. — [3]) Analyst 23, 89—92.

proben (Fettgehalt im Mittel 3,82 Proc., Trockensubstanz 12,76 Proc., fettfreie Trockensubstanz 8,94 Proc., spec. Gew. 1,0322) und über den Wassergehalt von englischer, französischer und dänischer Butter (im Mittel 12,58 bis 15,73 Proc.). In Betreff der Einzelheiten sei auf die Arbeit verwiesen. Für die Untersuchung von Rahm empfiehlt Verfasser Amylalkohol statt Aether zum Lösen des Fettes. *Gthr.*

L. Vaudin. Beurtheilung der Frische der Milch mittelst Indigolösung [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs die Erscheinung, dafs je reiner und frischer eine *Milch* ist, desto längere Zeit vergeht, bis die durch Indigolösung in ihr hervorgerufene Färbung wieder verschwindet, zur Beurtheilung der Güte einer Milch verwendet werden kann. Eine gute mit Indigo gefärbte Milch wird bei 15° erst nach 12, bei 15 bis 20° nach etwa 8 und bei 20° und darüber nach etwa 4 Stunden entfärbt. *Wt.*

P. Dornig. Praktisches Verfahren zur Conservirung der Milchproben, welche zur Besichtigung entnommen worden sind, und Analyse coagulirter Milch [2]). — Durch den Zusatz von antiseptischen Mitteln, die nur in genau bestimmten Verhältnissen hinzugefügt werden dürfen, ändern sich je nach ihrer Natur die Dichtigkeit der Milch und im Falle fixer Verbindungen auch ihr Gehalt an Salzen, die von grofsem Werth für die Beurtheilung sind. Bei einem Zusatz von 5 ccm einer 10 proc. $K_2Cr_2O_7$-Lösung auf 1 Liter Milch hielt sich eine Probe fünf Tage, eine andere 17 Tage, eine dritte dagegen zersetzte sich, wahrscheinlich in Folge unsauberer Behandlung, bereits nach acht Tagen wieder. Danach bietet $K_2Cr_2O_7$ keine Sicherheit für eine lange Haltbarkeit der Milch. Dieselben Mängel wie $K_2Cr_2O_7$ zeigen NH_3, ein Gemisch von NH_3 und Kali, sowie Borax als Antiseptica, am einfachsten ist folgendermafsen zu verfahren: Man füllt die gut gemischte Milch in eine ausgewaschene und ausgetrocknete Flasche bis zur Mündung des Halses, stellt dieselbe bis zu diesem in lauwarmes Wasser und erhitzt dasselbe zum Kochen. In diesem Augenblick schliefst man die Flasche mittelst eines gut befestigten Stopfens und läfst sie während einer halben Stunde in dem siedenden Wasser, worauf sie in lauwarmes, nach fünf Minuten in sehr kaltes getaucht und nach Versiegelung und Bezeichnung so schnell als möglich zur Untersuchung gegeben wird. Um behufs Controlbestimmungen die Milch nach erfolgter Analyse noch zu

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 39, 15; Ref. Chem. Centr. 69, I, 350. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 137—139.

conserviren, genügt es, dieselbe ein- bis dreimal in Zwischenräumen von 24 Stunden (nach Dahl) in einem Wasserbade zu erhitzen und wieder erkalten zu lassen. Trotz aller Vorsichtsmafsregeln kann aber die Milch doch noch vor ihrer Analyse gerinnen, und es verfährt Verfasser in einem solchen Falle folgendermafsen: Man bringt die genau gemessene Milch in einen mit rundem Boden versehenen Ballon, entnimmt nach leisem Hin- und Herbewegen dem homogenen Gemisch 10 ccm, bestimmt darin möglichst genau die Acidität, die zur späteren Berechnung des in Milchsäure umgewandelten Zuckers dienen soll, löst dann durch Versetzen der Milch mit einer Kaliammoniakmischung vom spec. Gew. 1,03 (1 Thl. KOH von 36° Bé. + 4 Thle. NH_3 vom spec. Gew. 0,93) das coagulirte Caseïn bei 50 bis 60° auf und führt so die Milch auf ihren ursprünglichen Zustand zurück. (NH_3 allein beeinflufst das specifische Gewicht der Milch zu sehr, und von KOH allein wären zu grofse Mengen erforderlich.) — Auf 1 Liter Milch soll für je 8,5° Säuregehalt 1 ccm der alkalischen Flüssigkeit zugesetzt werden, so dafs der neue Gehalt an Säure etwa 20° beträgt. Nach abermaligem Erhitzen der Milch auf 50 bis 60° und Ausspülen der zum Transport benutzten Flaschen mit derselben läfst man rasch auf 12 bis 18° erkalten und analysirt. Wegen der fortschreitenden Säurebildung ist zunächst der Zucker nach Fehling zu bestimmen, worüber Verfasser ausführliche Anweisungen giebt. Die Bestimmung des Trockenrückstandes, des Fettes und der Asche geschieht in bekannter Weise, bei letzterer ist natürlich die Menge der zugefügten alkalischen Mischung in Abzug zu bringen. Das Caseïn berechnet man am besten nach Duclaux aus der Differenz der Gesammtasche und der Summe des Salzes, Fettes und Zuckers. Durch den Zusatz des alkalischen Gemenges erfährt das specifische Gewicht nur eine unbedeutende Veränderung. Ein Vergleich einer Reihe von Analysen zeigt, dafs Milch vor und nach der Coagulation nur sehr geringe Unterschiede in ihren Bestandtheilen aufweist. — In der Discussion empfiehlt Baudry als Indicator für Aciditätsbestimmungen in der Milch Lackmuspapier, ferner bei der Analyse des Trockenextractes statt Sand calcinirten Bimsstein zu verwenden, wodurch eine Abkürzung des Verfahrens von vier auf eine Stunde ermöglicht wird. Den Alkalien, durch deren Zusatz die Zucker-, sowie Aschenbestimmungen leiden, ist nach Baudry Quecksilberchlorid in trockenem Zustande und in einer Menge von 5:10000 als Conservirungsmittel vorzuziehen; auch Formaldehyd wirkt, in geringer Menge beigefügt, nicht störend auf die Bestimmung des Fettes. —

Liebermann erwähnt das neutrale Kaliumchromat als Conservirungsmittel und tritt für die Bezeichnung „Albumine“ oder nach Biron „Gesammtstickstoff“ statt Caseïn ein, falls dieses nur berechnet wird. Direct läſst es sich bestimmen, wenn man die Milch mit Essigsäure versetzt, mit dem 20 fachen Volumen Wasser verdünnt und in das Gemenge einen CO_2-Strom einleitet. *Rh.*

P. Dornig. Ueber die Anwendung des Acidimeters für die Erkennung zersetzter oder in Zersetzung begriffener Milch [1]. — In Folge ihres Gehaltes an mineralischen Salzen und organischen Säuren reagirt jede Milch sauer, doch steigt die Menge der Säure nicht über 21°. Dieser „natürlichen sauren“ Milch steht eine „alkalische“ gegenüber mit einer Säuremenge von etwa 16°, und zwischen diesen beiden Grenzen liegt die normale Milch. Unter gewöhnlichen Bedingungen bleibt der Säuregehalt der sauren Milch für ein und dasselbe Thier nahezu constant, er schwankt im Laufe eines Tages um etwa 1°, in einem Monat um etwa 1,5°, im Jahre um etwa 2 bis 3°. Bei Erschöpfung der Kuh sinkt die Säuremenge der Milch auf etwa 12°, es ist — wie es z. B. auch bei Verdauungsstörungen der Kuh einzutreten pflegt — alkalische Milch entstanden, die reich an Fett sein kann, aber kein normales Coagulum mehr zu geben vermag und daher für die Käsebereitung an Werth verloren hat. Im Gegensatz zu der „natürlichen“ Säure steht die „künstliche“, durch Umwandlung des Zuckers in Milchsäure entstanden. Eine solche Milch, die bereits bei einem Säuregehalt von 8 bis 9° beim Erhitzen gerinnt, hat einen geringeren Werth, weil die freie Milchsäure auf die für die Käsebereitung günstigen Eigenschaften der Milch einen schädigenden Einfluſs ausübt. Da sich die Fermente und Mikroben zunächst langsam, dann aber nach erfolgter Anpassung an das Medium schneller vermehren, zersetzt sich die Milch immer rascher, besonders bei unsauberer Behandlung und erhöhter Temperatur. Ein Vermischen guter Milch mit in Zersetzung befindlicher beschleunigt noch das Verderben. Zur Unterscheidung frischer unverdorbener von schon sich zersetzender Milch bestimmt man in 30 bis 50 ccm der Probe die Säuremenge sofort, nach 12 und nach 24 Stunden. Tritt keine oder nur sehr geringe Schwankung des Säuregrades ein, so ist die Milch nicht zu beanstanden, wohl aber, wenn eine Abweichung von etwa 3° vom erstgefundenen Resultat gefunden wird. — In der *Discussion* wird zur Erkennung entrahmter Milch eine Färbung, z. B. mit Phenolphtaleïn, bezw. nach Baudry eine

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 166—167.

Denaturirung mit Melasse (1 kg auf 500 bis 600 Liter Milch) vorgeschlagen. *Rh.*

Giuseppe Fascetti. Einige Versuche über den Einfluſs des Lichtes auf das Sauerwerden der Milch [1]. — In verschieden gefärbten Gläsern wurden Proben von je 50 ccm Milch aufbewahrt und ihre Acidität in Intervallen bestimmt. Dabei ergab es sich, daſs die verschiedene Farbe der Belichtung auf die gewöhnlichen Milchsorten kaum einen Einfluſs ausübt, daſs dagegen bei pasteurisirter Milch das gefärbte Licht ein stärkeres Sauerwerden und ein rascheres Coaguliren bewirkt als gewöhnliches Licht. *Rh.*

Henry Leffmann. Notiz über die Reactionen zur Unterscheidung gekochter von ungekochter Milch [2]. — Frisch bereitete Diamidobenzollösung, (1:4) zu roher Milch gefügt, giebt nach Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung eine tiefblaue Färbung [3]. Diese tritt noch bei 76,5° C., nicht jedoch über 82° C. ein, so daſs es möglich erscheint, auf diese Weise pasteurisirte Milch von sterilisirter zu unterscheiden. Vollmilch, entrahmte und saure Milch, diese jedoch weniger gut, geben die Reaction, für die Verfasser auch Amidol zur Verwendung empfiehlt. Die Frage nach dem Milchbestandtheil, welcher die Reaction bedingt, wird sodann experimentell zu entscheiden versucht. Die Temperatur, welche die Reaction hindert, liegt oberhalb der, bei welcher Enzyme ihre Wirksamkeit verlieren. Verschiedene Enzyme, ebenso Blut und Eieralbumin waren ohne Wirkung auf die Reagentien. Condensirte Milch, geriebener Käse geben keine Reaction. Nur mit Magnesiumsulfat versetzte und filtrirte Milch gab prachtvolle Blaufärbung mit Diamidobenzol und Rothfärbung mit Amidol. Die Diamidobenzollösung muſs unbedingt frisch bereitet sein, nach einstündigem Stehen ist sie unbrauchbar. *Gthr.*

V. Storch. Eine Methode zur Unterscheidung von pasteurisirter und nicht pasteurisirter Milch [4]. — Die Prüfung wird in folgender Weise angestellt: Man bringt von der zu untersuchenden *Milch (Rahm oder Molke)* einen Theelöffel voll in ein Reagensrohr von 13 cm Länge und 12 mm Weite, giebt einen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung [5] und zwei Tropfen p-Phenylendiamin-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 578—583. — [2]) Analyst 23, 85—86. — [3]) JB. f. 1897, S. 1345. — [4]) Milchzeit. 27, 374—375; Ref. Biederm. Centr. 27, 711—714; Chem. Centr. 69, II, 383—384, 933—934. — [5]) Die Wasserstoffsuperoxydlösung wird derart hergestellt, daſs man die 1 proc. Lösung des Handels mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und etwas Schwefelsäure (1 ccm concentrirte Schwefelsäure auf 1 Liter) hinzugiebt.

lösung hinzu und schüttelt stark. Erscheint die Milch (Rahm oder Molke) sofort stark gefärbt, so ist sie nicht bis auf 79° bezw. überhaupt nicht erwärmt worden, färbt sie sich aber entweder sofort oder nach einer halben Minute deutlich blaugrau, so ist sie auf 79 bis 80° erwärmt. Bleibt endlich die weifse Farbe unverändert oder tritt nur ganz schwach violettrothe Färbung auf, so ist die Milch (Rahm oder Molke) auf mehr als 80° erwärmt. Von saurer *Buttermilch* wird ebenfalls ein Theelöffel voll genommen, mit einem halben Theelöffel klaren Kalkwassers neutralisirt und mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und zwei Tropfen p-Phenylendiaminlösung geschüttelt. Nimmt die Mischung dabei eine blaue Farbe an, so ist der Rahm, von dem die Buttermilch stammt, nicht bis auf 80° erwärmt; er ist aber auf 80° und darüber erhitzt, wenn keine Färbung eintritt. Zur Butterprüfung werden circa 25 g in einem Becherglase bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur geschmolzen, das klare Butterfett von dem milchweifsen Rückstande abgegossen, letzterer mit dem gleichen Volum Wasser vermischt und dieses Gemisch, wie die Buttermilch, mit Wasserstoffsuperoxydlösung und p-Phenylendiamin geschüttelt. Aus der dabei auftretenden bezw. nicht auftretenden Färbung werden die gleichen Schlüsse, wie bei der Buttermilch, gezogen. Die Methode gründet sich auf der von Babcock 1889 nachgewiesenen Fähigkeit der Milch, Sauerstoff aus einer Wasserstoffsuperoxydlösung freizumachen. Die Kuhmilch besitzt je nach ihrer Beschaffenheit diese Fähigkeit in verschiedenem Grade; Rahm ist activer als Vollmilch und diese wieder activer als Magermilch. Die Grenze, bis zu welcher die Milch die Fähigkeit behält, Wasserstoffsuperoxydlösung zu zersetzen, wurde bei 79° gefunden. Die p-Phenylendiaminlösung dient zum Nachweise des freiwerdenden Sauerstoffs. *Wt.*

Wilhelm Bersch. Die Bestimmungen des Schmutzgehaltes der Milch [1]. — Das Verfahren von Renk — Verdünnen der Milch mit Wasser, wobei der Schmutz zu Boden sinkt, wiederholtes Abheben und schliefsliches Filtriren — wird empfohlen. Höchst zweckmäfsig sind dabei hohe Bechergläser von $1^1/_2$ Liter Inhalt und 7 cm Durchmesser für 1 Liter Milch und enge Heber, um während des Ablaufens der wässerigen Milch das an den Wandungen des Becherglases haftende Fett mit der Spritzflasche hinunterspülen zu können. Schliefslich wird der Milchschmutz

[1]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Oesterreich 1, 245—247; Ref. Chem. Centr. 69, II, 138.

auf Witt'schen Filtern mit der Saugpumpe filtrirt, getrocknet und gewogen. *Rh.*

R. Eichloff. Ueber die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch [1]). — Die Ermittelung des Schmutzgehaltes durch directe Filtration einer bestimmten Milchmenge ist nicht zu empfehlen, weil sie zuviel Zeit in Anspruch nimmt; das Stutzer'sche Verfahren, bei welchem allein die Schwerkraft das Absetzen bewirkt, liefert zu geringe Werthe. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn die Milch centrifugirt wird. 300 g Milch werden auf eine der Einrichtung der Centrifuge entsprechende Anzahl (acht) starkwandiger Reagensgläser vertheilt; man centrifugirt bei 2000 Umdrehungen fünf Minuten lang, nimmt die Fettschicht durch Ausspritzen, den gröfsten Theil der Milch durch Abhebern fort, vereinigt die Rückstände in ein oder zwei Gläsern, centrifugirt nochmals wie vorher und filtrirt durch Asbest-Filterröhrchen. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Ergebnisse sind gute, wie durch directe Filtration der Milch durch gewogene Sandfilter ermittelt wurde. Der Schmutz, welcher leichter ist wie Milch und sich demgemäfs nicht am Boden der Gläser ansammelt, wird bei diesem Verfahren nicht gefunden; die Menge desselben ist jedoch so gering, dafs sie vernachlässigt werden kann. Ein Theil des in die Milch gerathenen Schmutzes wird aufgelöst; es wird vorgeschlagen, hierfür Durchschnittszahlen aufzustellen, damit durch deren Zuzählung zur gefundenen Menge der wirkliche Grad der Verunreinigung festgestellt werden kann. *Smdt.*

H. Droop Richmond. Eine verbesserte Milchscala [2]). — Zur Correctur des specifischen Gewichtes der Milch auf die Normaltemperatur empfiehlt Verfasser die folgende Abänderung der Milchspindel. Auf dieser ist die Temperatur eingravirt; und zwar entspricht jeder Temperaturgrad in seinen Dimensionen der Zunahme des specifischen Volumens (specifisches Volumen der Milch 32° F. = 1). Auf einem verschiebbaren Schlitten ist die Scala der specifischen Gewichte angebracht, und hat jeder Grad einen Werth, der umgekehrt proportional der mit dem specifischen Gewicht zunehmenden Ausdehnung ist. Zum Gebrauch wird das in Glasgefäfsen bestimmte scheinbare specifische Gewicht auf den Pfeilstrich 60° F. gestellt und das wahre specifische Gewicht gegenüber der Temperatur abgelesen, bei welcher die Bestimmung gemacht wird. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 678—683. — [2]) Analyst 23, 2—3.

H. Droop Richmond. Die Berechnung des Wasserzusatzes bei verfälschter Milch[1]). — Wird der Milch Fett entzogen oder ihr Wasser hinzugefügt, so wird der Gehalt der fettfreien Trockensubstanz in der „entfetteten Milch“ dadurch nicht beeinflufst. Ist S die fettfreie Trockensubstanz, F das Fett und K_1 der Procentgehalt der fettfreien Trockensubstanz der fettfreien Milch, so ist:

$$K_1 = \frac{S}{100 - F} \times 100.$$

In einer früheren Arbeit[2]) hatte Verfasser die Gleichung aufgestellt:

$$T = 0,2625 \frac{G}{D} + 1,2\,F,$$

worin T den Gesammt-Trockenrückstand, G die Grade der Dichte (Wasser von 15,5° = 1000), D die Dichte (Wasser bei 15,5° = 1) und F das Fett bedeuten. Letztere Gleichung kann die Form: $T = 0,25\,G + 1,2\,F + 0,14$ annehmen. Da $T = F + S$, so ist $S = 0,25\,G + 0,2\,F + 0,14$. Wird dieser Werth für S in die erste Gleichung eingesetzt, so ist

$$K_1 = \frac{0,25\,G + 0,2\,F + 0,14}{100 - F} \times 100.$$

Hieraus erhält man durch einige Umrechnung: $G + F = 4 \times K_1 - 0,56 - 0,16\,F$. Für relativ kleine Werthe von F wird der Ausdruck $(-0,56 - 9,16\,F)$ constant; dann nimmt die Gleichung die Form an: $G + F = const.$ Verfasser hat nun etwa 70 Milchproben analysirt, welche nicht gewässert waren, und als Mittel für S den Werth 8,88 und für $G + F$ den Werth 36,02 erhalten. Selbst bei schwankendem Fettgehalt blieb der Werth $G + F$ nahezu constant. Verfasser meint nun, dafs zur Berechnung des Wasserzusatzes der Werth $G + F$ an Stelle der fettfreien Trockensubstanz benutzt werden kann. Zur Berechnung des hinzugesetzten Wassers ist als Mittel die Zahl 36 anzunehmen. *Kühn.*

A. Wróblewski. Ueber die Wasserbestimmung in Milch, Butter, Oelen und dergleichen[3]). — Zu lockeren Rollen zusammengerollte, lange Streifen aus Filtrirpapier werden zu fünf bis zehn Stück in einem hohen Wägegläschen zusammen bei 100 bis 105° getrocknet, gewogen und danach 10 bis 20 ccm *Milch* auf dieselben vertheilt, so dafs die *Milch* das Papier durchtränkt, sich aber nicht auf dem Boden des Gläschens ansammelt. Von *Butter*

[1]) Analyst 23, 169—174. — [2]) Daselbst 19, 81; 20, 57; JB. f. 1894, S. 2610; f. 1895, S. 2951. — [3]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 334—335; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1037.

werden 5 bis 10 g in kleinen Stückchen auf die Rollen vertheilt und dann vorsichtig geschmolzen, so dafs sie ebenfalls von dem Papier vollständig aufgesaugt werden. Durch die grofse Oberfläche wird das Trocknen bei 100 bis 105° beschleunigt, und bei der *Milch* wird noch Häutchenbildung und Spritzen vermieden. *Wt.*

A. Villiers und M. Bertault. Untersuchungen über die Milch. Bestimmung der Verdünnung [1]). — Dieselbe läfst sich nach den Verfassern durch Prüfung des Refractionsvermögens der Molken bestimmen. Analysen von 38 Milchproben ergaben, dafs die Molken von normaler Milch selbst von holländischen Kühen im Allgemeinen stets dasselbe Lichtbrechungsvermögen zeigen, entsprechend 40 bis 41° des Jean-Amagat'schen Oleorefractometers. Zusätze von Wasser liefern niedrigere Zahlen. *Rh.*

Ed. Ackermann. Ueber die Prüfung der Milch auf Nitrate [2]). — Reine Milch giebt keine Nitratreaction, eine solche ist auf Zusatz von nitrathaltigem Wasser zurückzuführen. Zum Nachweis verfährt Verfasser nach der Möslinger'schen, etwas modificirten Methode: 10 ccm Milch werden im Reagensglas mit zwei Tropfen 20 proc. $CaCl_2$-Lösung durchgeschüttelt, dann in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad gestellt und noch zehn Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Von dem erhaltenen klaren Serum läfst man alsdann $^1/_2$ ccm tropfenweise in 2 ccm auf einem Uhrglase befindliche Diphenylaminlösung fallen, ohne zu mischen. Bei Gegenwart von Nitraten entsteht dann innerhalb einiger Minuten ein blauer Ring, bei Abwesenheit derselben ein bräunlicher Fleck. Die Diphenylaminlösung wird durch Auflösen von 0,02 g Diphenylamin in 20 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 : 3) und Auffüllen auf 100 ccm mit reiner, stickstofffreier, concentrirter Schwefelsäure bereitet. Da schon durch die geringsten Mengen nitrathaltigen Wassers die Reaction hervorgerufen wird, z. B. bereits durch das in manchen Gegenden gebräuchliche Zugeben des zum Ausspülen der Eimer benutzten Wassers zur Milch, so ist bei der Beurtheilung einer Fälschung hiernach grofse Vorsicht geboten. *Rh.*

Ch. J. Martin. Einflufs der Individualität der Kühe auf den Fettgehalt der Milch [3]). — Der mittlere Fettgehalt der Milch bleibt bei einer und derselben Kuh von einem Tag zum andern ziemlich constant, dagegen schwankt er sehr bei verschiedenen Kühen in derselben Zeit. Sei z. B. die Fettmenge der Kuh, die

[1]) Monit. scientif. [4] 12, I, 270; Bull. soc. chim. [3] 19, 305—310. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 285—287; Ref. Chem. Centr. 69, II, 504—505. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 139.

die fetteste Milch giebt, = 100 gesetzt, so lassen sich für diejenige der anderen Kühe folgende Zahlen aufstellen: 100, 99,03, 94,95, 90,14, 84,37, 71,63. Ein grofser Gehalt an Fett in einer Milch hat keinen herabsetzenden Einflufs auf die Menge der Milch. Nach Fleischmann kann sich ferner die Eigenschaft einer Kuh, eine fettreiche Milch zu liefern, auf ihre Nachkommen vererben. *Rh.*

R. Lézé. Bestimmung des Fettes in Sahne, Butter und Käse [1]. — Zu Fettbestimmungen, besonders in Milchproducten, versetzt Verfasser die Proben nach und nach in der Kälte mit reiner Salzsäure und überläfst dieselben unter gelindem Schütteln nach genügendem Zusatz von Säure (6 bis 8 Thle. auf 1 Thl. Milch) sich selbst, bis die Flüssigkeit sich klärt und nach einigen Stunden eine sahnige Emulsion absetzt, die man nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade dem Volumen nach bestimmt. Die Arbeit enthält noch nähere Angaben über dieses leicht ausführbare Verfahren. *Rh.*

G. E. Scott-Smith und A. B. Searle. Notiz über die Theilung der Leffmann-Beamfläschchen [2]. — Die Verfasser machen auf die unverläfsliche Calibrirung der Leffmann-Beamfläschchen zur Milchfettbestimmung aufmerksam und betonen die Nothwendigkeit, ein jedes Fläschchen vor dem Gebrauch zweckmäfsig unter Verwendung von Alkohol auszuwiegen. *Gthr.*

N. Gerber u. M. M. Craandijk. Ueber die Bestimmung von Fett in Rahm, Butter und Käse [3]. — Die *Fettbestimmung* geschieht vermittelst eines von den Verfassern construirten Butyrometers, welches 5 g bezw. 5 ccm Rahm, Butter oder Käse aufnehmen kann, ferner die direct ausgeschiedene Fettmenge selbst bei wasserfreiem Butterfett in seinem calibrirten Theile fafst und endlich ein ebenso scharfes Ablesen ermöglicht, wie bei der Milchuntersuchung. Die Verfasser verwerfen, ebenso wie Schrott-Fiechtl, ein Abmessen des Rahms und verlangen genaues Abwägen desselben. *Wt.*

N. Gerber u. M. M. Craandijk. Die Acidbutyrometrie angewendet auf Rahm, Butter und Käse [4]. — Da die vergleichende Untersuchung verschiedener *Rahmsorten* auf ihren *Fettgehalt* einmal auf gewichtsanalytischem Wege und dann nach der bekannten Gerber'schen Methode starke Differenzen ergab, verbesserten die Verfasser die letztere Methode derart, dafs sie nicht 1 g, sondern

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 3, 181—182; Ref. Chem. Centr. 69, II, 391. — [2]) Analyst 23, 3—6. — [3]) Milchzeit. 27, 35; Ref. Chem. Centr. 69, I, 534. — [4]) Milchzeit. 27, 273—276, 290—292; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1244—1245.

5 g des Materials zur Untersuchung verwendeten und eine scharfe, klare Fettabscheidung zu erreichen suchten. Zu dem Ende wurde auch ein neues *Butyrometer* construirt, dessen Scalaeintheilung sich auf das Volumen von 5 g reinem Butterfett bei 65° = 5,604 ccm stützt. Nach ihren Untersuchungen mufs man bei diesem abgeänderten Gerber'schen Verfahren von dem gefundenen Werthe 1/2 Proc. abziehen, um annähernd richtige Zahlen zu erhalten. Auch für die *Fettbestimmung in Butter* verwendeten die Verfasser 5 g zur Analyse, und es ergab sich, dafs hier ein Abzug von 1/2 Proc. von dem Endresultat nicht nöthig ist, da die Differenzen von der gewichtsanalytischen Methode hier nicht über 0,3 Proc. hinausgingen. *Wt.*

N. Gerber und M. M. Craandijk. Die Fettbestimmung in condensirter Milch vermittelst der Acidbutyrometrie [1]). — Dieselbe geschieht, wie bei Rahm, Butter und Käse, vermittelst des von den Verfassern construirten neuen *Butyrometers*, und das erhaltene Resultat berechnet sich, wie bei Rahm, Butter und Käse, nach der Gleichung $Q:P = 5:x$. Zur Krüger'schen *Rahmfettbestimmung* ist das Verfahren vermittelst des neuen *Butyrometers* ebenfalls sehr geeignet und giebt mit dem gewichtsanalytischen Verfahren bis auf wenige Zehntelprocente übereinstimmende Resultate. *Wt.*

M. Schmöger. Ueber die Fettbestimmung im Rahm mittelst des Gerber'schen Centrifugalverfahrens „Acidbutyrometrie" [2]). — Für die Fettbestimmung in fettreichem *Rahm* schreibt Gerber vor, 1 g Rahm mit 12 ccm heifsem Wasser, 1 ccm Amylalkohol und 6,5 ccm Schwefelsäure zu behandeln. Dabei entsteht aber zwischen der klaren, gelben Fettsäule und der wässerigen Schicht eine schwarz gefärbte, aus Amylalkohol bestehende Zwischenschicht, in welcher Fett nicht unlöslich ist. Zur Vermeidung derselben empfiehlt Verfasser möglichst schnell, und nicht erst nach längerem Stehen in der Kälte und nochmaligem Erwärmen abzulesen. Im Weiteren fand Verfasser, dafs, wenn man das Gerber'sche Verfahren für *Rahmuntersuchung* derart abändert, dafs das Verhältnifs zwischen Rahm, Säure und Amylalkohol etwa dasselbe ist, wie bei der Milchuntersuchung, die gegenüber der Gewichtsanalyse sich ergebenden Differenzen kaum 1/2 Proc. übersteigen. *Wt.*

J. Klein. Das Soxhlet'sche aräometrische und das Gottlieb'sche Fettgehaltsbestimmungsverfahren, zugleich ein Beweis

[1]) Milchzeit. 27, 611—613; Ref. Chem. Centr. 69, II, 906—907. — [2]) Milchzeit. 27, 33—35; Ref. Chem. Centr. 69, I. 533—534.

für die Correcturbedürftigkeit der Soxhlet'schen Tabelle[1]. — Verfasser fand, dafs zwischen dem Soxhlet'schen und dem Adams'schen oder Gottlieb'schen *Verfahren zur Fettbestimmung* bei Magermilch bis zu einem Fettgehalte von 1,15 Proc. fast gar keine oder nur verschwindende Differenzen vorkommen, dafs aber die Differenzen von dem angegebenen Fettgehalte aufwärts beginnen und bis zu einem Fettgehalt von 3,05 bis 3,80 Proc. immer gröfser werden, wo sie mit — 0,09 Proc. für das Soxhlet'sche Verfahren ihr Maximum erreichen, während sie bei noch weiter steigendem Fettgehalt sich wieder bis auf — 0,05 Proc. verringern. Gegenüber den directen Fettbestimmungen in der Vollmilch ergaben sich nach dem Gottlieb'schen Verfahren Differenzen von — 0,05 bis + 0,05 Proc., im Mittel von + 0,0045 Proc., nach dem Soxhlet'schen Verfahren aber Differenzen von — 0,09 bis — 0,245 Proc., im Mittel von — 0,159 Proc. Hieraus ergiebt sich ebenso klar die grofse Zuverlässigkeit des Gottlieb'schen Verfahrens, wie die Correcturbedürftigkeit der Soxhlet'schen Tabelle. Berücksichtigt man, dafs das Soxhlet'sche Verfahren bei einem Gemisch von Vollmilch (mit 3,05 bis 3,80 Proc. Fett) und sehr fettarmer Magermilch dann genaue Resultate giebt, wenn der Fettgehalt der Mischmilch 1,15 Proc. fast erreicht, so läfst sich der Fettgehalt einer Vollmilch genau berechnen, wenn man den Fettgehalt der Magermilch und einer solchen Mischmilch (mit circa 1,15 Proc. Fett) genau bestimmt und die Gemengtheile genau gewogen hat. Bedeutet m die verwendete Menge Magermilch, v die Menge Vollmilch und h die resultirende Menge Mischmilch, so ist my Proc. + vx Proc. = hz Proc. und

$$x \text{ Proc.} = \frac{hz \text{ Proc.} - my \text{ Proc.}}{v},$$

worin z und y die durch Untersuchung der Mischmilch und Magermilch gefundenen Fettprocente bedeuten. *Wt.*

Max Kämnitz. Zur Rahmuntersuchung mit Gerber's Acidbutyrometrie[2]. — Verfasser zeigte, dafs zwischen dem nach der Gewichtsanalyse ermittelten *Fettgehalte einer Milchprobe* und der Gerber'schen Methode nur für Milch mit einem bestimmten durchschnittlichen specifischen Gewicht vollständige Uebereinstimmung erreichbar ist, da bei der Untersuchung von Milch mit abweichendem specifischen Gewicht das Gewicht von 11 ccm sich

[1] Milchzeit. 27, 577—599; Ref. Chem. Centr. 69, II, 907—908. —
[2] Milchzeit. 27, 694—695; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1286—1287.

ändert, während die Theilung des Butyrometers unverändert bleibt. Ist das specifische Gewicht einer Milchprobe s, ihr wirklicher Fettgehalt nach der Gewichtsanalyse f Proc. und nach der Gerber'schen Methode b Proc., so ist $f = \frac{b \times 1,03}{s}$ oder $fs = b \times 1,03$. Diese Abweichung ist für gewöhnliche Milch bedeutungslos, kann aber bei einem Rahm mit 30 Proc. Fettgehalt, dessen specifisches Gewicht gröfser ist als 1,0, schon 1 Proc. ausmachen. Multiplicirt man den nach der Gerber'schen Methode ermittelten Fettgehalt mit dem Factor 1,03, so deckt sich die erhaltene Zahl mit der Gewichtsanalyse, wenn man diese auf Gramme Fett in 100 ccm Milch bezieht. Verfasser wägt in ein Mefskölbchen von 200 ccm Inhalt 50 g Rahm ein, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und bestimmt nach dem Durchmischen den Fettgehalt nach der Gerber'schen Methode. War das Gewicht des Rahms r, der abgelesene Fettgehalt b, so ist der wirkliche Fettgehalt des Rahms in Gewichtsprocenten $\frac{2b \times 1,03}{r}$. Rahm mit weniger als 18 Proc. Fettgehalt wird nur auf 100 ccm verdünnt, und bei der Berechnung fällt dann der Factor 2 weg. Das Abwägen des Rahms kann bis auf 0,1 g genau auf einer Tarirwage erfolgen. Gegenüber der Gewichtsanalyse ergaben sich Differenzen von — 0,66 Proc. bis + 0,68 Proc., im Mittel jedoch nur eine Abweichung von 0,05 Proc. gegenüber einer durchschnittlichen Abweichung von 0,73 Proc. bei dem neuen Gerber'schen Verfahren. *Wt.*

H. Schrott-Fiechtl. Ueber die Genauigkeit der Centrifugalfettbestimmungsapparate bei der Rahmuntersuchung [1]). — Bei der Untersuchung der mit Wasser verdünnten Rahmproben ergab sich, dafs im Vergleich mit der Gewichtsanalyse der mittlere Fehler bei der Rahmbestimmung doppelt so grofs ist, wie bei der Vollmilchbestimmung. Die Schwefelsäure- und die Essigsäuremethoden liefern verschiedene Ergebnisse. Die Schwefelsäuremethoden liefern negative Unterschiede gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung, das Essigsäureverfahren hingegen theils positive, theils negative. *Smdt.*

M. Kühn. Beiträge zur Fettbestimmung in der Milch [2]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers geben die Gottlieb'sche und die Schmid'sche Methode gute Uebereinstimmung mit der Adams'schen Methode zur *Fettbestimmung in der Milch*, während

---

[1]) Molkereizeit. 11, 829; Ref. Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12, 501. — [2]) Milchzeit. 27, 755—757; Ref. Chem. Centr. 70, I, 65—66.

bei der Soxhlet'schen Methode die Differenzen die erlaubten Fehlergrenzen überschritten. *Wt.*

M. Kühn. Versuche mit dem patentirten Dr. Nahm'schen Milchprüfer[1]). — Das Verfahren gehört zu den sogenannten Schnellmethoden. Die Milch wird mit Kalilauge, die Ammoniak enthält, und mit Alkohol und Amylalkohol versetzt. Die Mischung wird in Röhren, die mit einer Ablesevorrichtung versehen sind, im siedenden Wasserbade erhitzt. Die abgeschiedene Fettmenge wird abgelesen. Apparate und Verfahren sind in der Abhandlung beschrieben. Die Resultate stimmen, verglichen mit den nach dem Gottlieb'schen gewichtsanalytischen Verfahren erhaltenen, bei Milchproben mit 0,5 bis 4 Proc. Fett gut überein. Bei Milch mit höherem Fettgehalt fallen sie etwas zu niedrig aus. Auch Rahm läfst sich mit genügender Genauigkeit nach dem Verfahren untersuchen, wenn er genügend verdünnt wird. Bei Centrifugenmilch werden brauchbare Resultate nicht erhalten. *Smdt.*

Mats Weibull. Beiträge zur Analyse der Milch[2]). — Verfasser plaidirt für eine einheitliche Methode zur *Fettbestimmung in der Milch* und hält hierzu die von Gottlieb[3]) angegebene (Ausschütteln der mit Ammoniak und Alkohol versetzten Milch mit Aether, Reinigung der ätherischen Lösung mit Petrolbenzin) für am meisten geeignet. *Fa.*

N. A. Orloff. Ueber die Gewichtsbestimmung von Fett in der Milch mittelst Extraction mit Chloroform im Soxhletapparat[4]). — Verfasser empfiehlt zur Extraction statt des feuergefährlichen Aethers Chloroform anzuwenden, welches sich nicht einmal an einem am oberen Ende des Apparates gehaltenen brennenden Zündholz entflammt. Die Extraction wird auch dadurch erleichtert, dafs das den Niederschlag enthaltende Filter wegen des hohen specifischen Gewichtes des Chloroforms auf demselben schwimmt. Controlversuche zeigten keine Abweichungen von den mit Aether bestimmten Zahlen. Verfasser wendet das Chloroform auch zur Extraction von Bilirubin aus Galle und Fäces an. *Tit.*

Cayaux. Nachweis von Rohrzucker in Milch[5]). — Zu dem Ende benutzt Verfasser die für den Nachweis von *Rohrzucker* in dem Milchzucker vorgeschlagene *Resorcinprobe*, indem er 10 ccm *Milch* mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm Salzsäure etwa fünf Minuten lang kocht, worauf bei Gegenwart von Rohrzucker eine

[1]) Molkereizeit. 1898, Nr. 10; Ref. Chem. Centr. **69**, I, 957—958. — [2]) Chemikerzeit. 22, 632—634. — [3]) Landw. Vers.-Stat. **40**, 1. — [4]) Russ. Zeitschr. Pharm. 20, 113—114. — [5]) Pharm. Centr.-H. **39**, 503—504; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 510.

Rosafärbung der Milch eintritt. Auf gleiche Weise kann man auch die in gewissen Gegenden von Niederländisch-Indien gebräuchliche Verfälschung der Milch mit Cocosnufsmilch nachweisen. *Wt.*

E. F. Ladd. Die Proteïde des Rahms[1]). — Die Untersuchung von frischem Rahm einerseits und von saurem für die Butterbereitung reifem Rahm ergab, dafs während des Reifens eine bemerkenswerthe Aenderung der Proteïde des Rahms nicht stattfindet. *Ld.*

G. Denigès. Ergänzende Mittheilung zu der neuen Bestimmungsmethode des Caseïns in der Milch[2]). — Die Cyanquecksilbermethode zur Bestimmung des *Caseïns*[3]) bietet bei kalkreicheren Flüssigkeiten einige Schwierigkeiten, indem nämlich bei der schliefslichen Titrirung nach dem Alkalischmachen mit Ammoniak ein flockiger Niederschlag entsteht, der ein weniger geübtes Auge verhindern kann, die das Ende der Reaction anzeigende Trübung zu erkennen. Einfacher als in der früher angegebenen Weise (l. c.) kann man ein Arbeiten in klarer Flüssigkeit auf folgende Weise erreichen: 1. Man versetzt 25 ccm der Milch in einem mit 200 ccm-Marke versehenen Kolben mit 5 ccm einer kalt gesättigten Ammoniumoxalatlösung, 20 ccm einer $^1/_{10}$-Normal-Kaliumquecksilberjodidlösung — bereitet aus 13,55 g $HgCl_2$ und 36 g KJ in 1 Liter Wasser — und 2 ccm Essigsäure, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und filtrirt, indem man die ersten abfliefsenden Antheile auf das Filter zurückgiebt. 2. Man giebt 100 ccm des klaren Filtrates in ein auf eine schwarze Unterlage gestelltes $^1/_2$-Litergefäfs, in das man vorher 10 ccm Kaliumcyanidlösung (äquivalent einer $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung) und 12 bis 15 ccm Ammoniak gegossen hat. 3. Zu dieser Mischung fügt man tropfenweise unter Schütteln bis zur bleibenden Trübung $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lösung. q sei die verbrauchte Menge der letzteren. 4. Andererseits werden in einem zweiten Gefäfs 10 ccm derselben Kaliumcyanidlösung, 12 bis 15 ccm NH_3, 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kaliumquecksilberjodid und 100 ccm Wasser mit $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lösung titrirt. Sei c die verbrauchte Menge Cubikcentimeter, die man übrigens ein für allemal bestimmen wird und als constant bei Anwendung gleicher Lösungen annehmen kann, so entspricht dann $q - c$ dem Caseïn der Milchprobe, und es läfst sich

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 858—860. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 9—12. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 862, 1116; Rev. intern. falsif. 10, 78; JB. f. 1896, S. 2244; f. 1897, S. 1344

aus dieser Differenz, ausgedrückt in $^1/_{10}$ ccm, nach der folgenden, empirisch festgestellten Tabelle des Verfassers der Caseïngehalt ermitteln:

Werthe von $q-c$ in $^1/_{10}$ ccm	Caseïn in Grammen pro Liter	Werthe von $q-c$ in $^1/_{10}$ ccm	Caseïn in Grammen pro Liter	Werthe von $q-c$ in $^1/_{10}$ ccm	Caseïn in Grammen pro Liter
0	0	16	14	32	32
1	1,0	17	15	33	33,5
2	1,75	18	16	34	35
3	2,50	19	17	35	37
4	3	20	18	36	39
5	3,75	21	19	37	40,5
6	4,50	22	20	38	42,75
7	5,50	23	21	39	45
8	6,50	24	22,25	40	47
9	7,15	25	23,50	41	49
10	8	26	24,75	42	51,5
11	9	27	26	43	54
12	10	28	27	44	57,2
13	11	29	28	45	60
14	12	30	29,25	46	62,5
15	13	31	30,75		

Ohne diese Tabelle kann man in folgender Weise den Caseïngehalt berechnen. Liegt $q-c$ zwischen 0,9 bis 2,4 ccm, so ist der Caseïngehalt im Liter $x = (q-c) - 2$. Liegt $q-c$ zwischen 2,5 bis 3,2 ccm, so ist $x = 1,25\,(q-c) - 8$, bei $q-c =$ bezw. $>$ 3,3 ccm, ist $x = 2\,(q-c) - 33$. Wenn $q-c$ gröſser als 3,7 ccm ist, empfiehlt es sich, die Milch mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen, da die Methode in verdünnteren Lösungen empfindlicher ist als in concentrirten. *Rh.*

David Fraser Harris. Physikalisch-chemischer Zustand des Caseïnogens in der Milch[1]). — Das *Caseïnogen* ist im Milchserum nicht gelöst, sondern gemeinsam mit Fett in Kügelchen und in kleineren „Partikelchen" vorhanden. Wird Milch durch ein Berkefeldfilter filtrirt, so bleiben Fett und Caseïnogen zurück, und das Filtrat kann mit Lab nicht zum Gerinnen gebracht werden. Beim Verbuttern gehen die Kügelchen in die Butter, während die kleinen Fett-Caseïnogenpartikelchen in der Buttermilch verbleiben. Fett und Caseïnogen werden durch die metabolische Thätigkeit des

[1]) Pharm. J. 61, 352.

Zellplasma der Brustdrüse zugleich gebildet, so dafs das Caseïnogen der Milch nicht als chemisches Individuum aufzufassen, sondern mit dem Fett zusammen als ein „Oleonucleo-Proteïd“ zu betrachten ist. *Kühn.*

Hugo Tiemann. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Colostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweifsstoffe desselben [1]). — Zahlreiche Analysen ergaben, dafs die Zusammensetzung des Colostrums verschiedener Kühe erheblich schwankt, das specifische Gewicht wurde von 1,0299 bis 1,0594 gefunden, es verringert sich von Gemelk zu Gemelk. Die Trockensubstanz bewegt sich von 12,83 bis 32,93 Proc., der Fettgehalt von 0,56 bis 9,28 Proc.; die Gesammt-N-Substanz beim I. Gemelke von 13,25 bis 21,76 Proc., beim II. Gemelke von 7,74 bis 15,80 Proc., beim III. Gemelke von 4,66 bis 12,06 Proc., nimmt also von Gemelk zu Gemelk beständig ab. Der Zuckergehalt schwankte beim I. Gemelke von 1,63 bis 2,92 Proc.; beim II. Gemelke von 2,37 bis 3,88 Proc.; beim III. Gemelke von 2,74 bis 4,39 Proc., erfährt also eine erhebliche Zunahme. Die Asche bewegte sich zwischen 0,82 und 1,25 Proc. und zeigte zwischen den einzelnen Gemelken keine nennenswerthen Differenzen. Wie bei der Zusammensetzung der Milch, kommt auch hier die Individualität des Thieres zur Geltung. Der Stickstoffgehalt resp. die Eiweifskörper sind grofsen Schwankungen unterworfen, von Gemelk zu Gemelk findet eine Abnahme statt. Die ungelösten Eiweifskörper überwiegen die gelösten durchgehends um das 10- bis 30fache; die ungelösten nehmen regelmäfsig ab, die gelösten zeigen meist Zunahme. Das *Albumin* weist Werthe auf, wie sie in normaler Milch vorkommen. Die *Caseïnmenge* wurde so wie in normaler Milch oder etwas gröfser gefunden, dagegen überstieg die *Globulinmenge* das Caseïn um das Zwei- bis Vierfache. Das Globulin ist gleich dem Caseïn im Colostrum ungelöst enthalten. Das im Colostrum reichlich enthaltene Globulin coagulirt bei 72° und weicht in seiner Zusammensetzung vom Serumglobulin wesentlich ab, es wird als *Colostrumglobulin* bezeichnet. Das Serumglobulin tritt daher nicht unverändert in das Colostrum über, sondern erleidet in den Milchdrüsen eine wesentliche Umänderung. *Ld.*

J. Froidevaux. Nachweis von Farbstoffzusätzen zur Milch, insbesondere von Orleans [2]). — Durch Zusätze gelber Farbstoffe pflegt man in Paris vielfach die bläuliche Farbe von Misch- und

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 363—392. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 3, 110—114; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1068—1069.

Magermilch zu verdecken, ohne dafs der Consument wegen der geringen Mengen derselben Verdacht schöpfen kann. Orleans färbt Milch fleischfarben, Safran schwach orangegelb, Curcuma schwach grünlichgelb, Möhrensaft orangegelb und Orange III Poirier fleischfarben. Bei Gegenwart von Pflanzenfarben erhöht ein Zusatz von 1 ccm Salzsäure zu 20 ccm Milch etwas die Intensität der Färbung, die in Rosa übergeht, wenn Orange III zugegen ist. Ammoniak verändert nur eine Curcumafärbung in Gelbbraun. Zweckmäfsiger benutzt man das Milchcoagulum zur Erkennung der Färbung. Man setzt zu 250 ccm Milch fünf bis sechs Tropfen Labessenz, läfst die Milch 15 Stunden bei 25 bis 30° stehen, giebt das Coagulum auf ein Filter und läfst abtropfen. Pflanzenfarbstoffe werden dabei unter Bildung eines Lackes von Caseïn völlig fixirt; Orleans färbt das Coagulum fleischroth, Safran gelb, Curcuma grünlichgelb, Möhrensaft goldgelb, während Orange III die weifse Farbe nicht verändert und das Serum nur gelblich färbt. Zum Nachweis von Orleans und Safran werden 50 ccm Milch mit dem gleichen Volumen Adams'scher Lösung im Scheidetrichter vorsichtig durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten, wobei die Aetherlösung alles Fett, aber nur Spuren von Orleans oder Safran, aufgenommen hat, taucht man in die untere Schicht in einem kleinen Becherglase vier Tage lang einen Streifen Filtrirpapier ein, der bei Gegenwart von Orleans rothorange sich färbt. Man schneidet den zwischen Filtrirpapier abgeprefsten Streifen in zwei Theile, taucht den einen in concentrirte H_2SO_4, worauf vor Zersetzung des Papiers Blaufärbung eintritt, und den anderen in 2 proc. H_2SO_4, worauf bei Gegenwart von Orleans eine Rosafärbung erscheint. Bei Gegenwart von Safran ist der Streifen gelb gefärbt, und die Farbe geht beim Behandeln mit 2 proc. H_2SO_4 in schwach Orangegelb über. — Anstatt von Filtrirpapier empfiehlt sich zu obigen Proben die Anwendung appreturfreier, am besten öfters gebleichter Leinwand. *Rh.*

A. Leys. Nachweis von Orleans in der Milch[1]). — Orleans wird neuerdings vielfach in Paris der Milch behufs Verschönerung des Aussehens zugesetzt. Läfst man eine künstlich gefärbte Milch von selbst oder durch Labzusatz gerinnen, so erhält man ein deutlich gefärbtes Coagulum. Zum Nachweis von Orleans schüttelt man 50 ccm der verdächtigen Milchprobe im Scheidetrichter mit dem doppelten Volumen einer Lösung von 2400 ccm 93 grädigem Alkohol, 3200 ccm Aether, 200 ccm Wasser und 80 ccm Ammoniak,

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 286—289.

Dichte 0,92, und erhält nach dem Absetzen zwei Schichten, von denen die obere ätherische das Fett, die untere ammoniakalisch-alkoholische das Caseïn u. s. w., sowie fast den ganzen Farbstoff enthält. Nach 20 Minuten läfst man die untere Schicht in einen zweiten Scheidetrichter und fügt allmählich bis zur Hälfte seines Volumens 10 proc. Natriumsulfatlösung hinzu, ohne umzuschütteln. Es entsteht ein Niederschlag, der sich bald zusammenballt und an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt und das Caseïn in Klumpen abgesetzt hat, giefst man die Flüssigkeit durch ein Metallgewebe in vier Versuchsröhren, die man bis zu zwei Dritteln damit füllt und nach Zusatz von farblosem Amylalkohol durchschüttelt. Um die gebildete Emulsion zu zerstören, bringt man die Röhren in ein zur Hälfte mit kaltem Wasser gefülltes Glas und bringt dieses auf ein Wasserbad. Wenn die Röhren 80° heifs geworden sind, wird der abgeschiedene Amylalkohol abgegossen und in einer Schale verdampft. Der hinterbleibende dunkelgelbe Rückstand wird mit schwach alkoholischem und ammoniakalischem Wasser aufgenommen; in diese Lösung taucht man einen Streifen gebleichter Baumwolle und verdampft fast vollständig auf dem Wasserbade. Die gelb gefärbte Baumwolle nimmt, falls die Milch mit Orleans versetzt war, beim Einbringen in ein Bad von Citronensäure oder einer anderen schwachen Säure sogleich eine Rosafärbung an. Bei ungefärbter Milch erscheint bei der eben beschriebenen Arbeitsweise die Baumwolle ebenfalls schwach gelb, ohne jedoch mit schwachen Säuren eine Rosafärbung anzunehmen. *Rh.*

A. McGill. Ueber die Volumenconcentration der condensirten Milch[1]. — Zur Berechnung der Volumenconcentration condensirter Milch ist von A. H. Allen[2]) eine Formel angegeben worden, bei deren Aufstellung die Trockensubstanz zu Grunde gelegt wurde. Da zur Darstellung condensirter Milch aber auch theilweise entrahmte Milch und sogar Magermilch verwendet wird, so gründet Verfasser die Berechnung auf die *fettfreie* Trockensubstanz. Sind n die fettfreie Trockensubstanz und d die Dichte der normalen Milch, n_1 und d_1 die entsprechenden Werthe der Probe, ist f das Fett der verarbeiteten Milch und f_1 dasjenige der Probe und stellt c die Volumenconcentration vor, so ist:

$$c = \frac{n_1 \times d_1}{n \times d} = \frac{n_1 \times d_1}{8{,}5 \times 1{,}3} = \frac{n_1 \times d_1}{8{,}755}; \quad f = \frac{n \times f_1}{n_1} = \frac{8{,}5\, f_1}{n_1}.$$

Kühn.

---

[1]) Analyst 23, 128—129. — [2]) Daselbst 21, 281; JB. f. 1896, S. 2240.

G. Baumert und Fr. Falke. Ein Beitrag zur Kenntniſs der Veränderung der Butter durch Fettfütterung [1]). — Die Verfasser haben an zwei Kühen Fütterungsversuche mit Sesamöl, Mandelöl und Cocosöl angestellt, um den Einfluſs dieser Fette auf das Butterfett kennen zu lernen. Die Oele wurden in Form von Emulsionen gegeben; die Milch wurde verbuttert und das abgeschmolzene Fett untersucht. Bestimmt wurden: die Köttstorffer'sche, die Reichert-Meiſsl'sche, die v. Hübl'sche Zahl, Schmelzpunkt, Refraction; bei der Sesamölverfütterung wurde auch die Baudouin'sche Reaction herangezogen. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabellen zusammengestellt; erwähnt sei nur Folgendes: Bei der Sesamölfütterung wurde die Refraction und die Jodzahl erhöht, die Verseifungszahl und die Reichert-Meiſsl'sche Zahl erniedrigt. Sesamöl konnte im Butterfett mit Furfurol und Salzsäure nicht nachgewiesen werden. Die Milch wurde bitter und ihre Farbe gelblich. Nach Darreichung von Cocosöl blieb die Milch im Ansehen normal, nahm aber einen Geschmack nach Cocosfett an. Die Refraction sank (das +-Vorzeichen ging in — über), die Köttstorffer'sche Zahl stieg bedeutend, die Reichert-Meiſsl'sche Zahl ein wenig, die Jodzahl sank beträchtlich. Im Anschluſs wurde weiter Mandelöl verfüttert. Die Refraction stieg (von — bis +), die Köttstorffer'sche Zahl sank beträchtlich, die Reichert-Meiſsl'sche Zahl nur wenig, die Jodzahl wurde höher. Durch die Sesam-, Cocos- und Mandelölfütterung sind bei diesen Versuchen Butterfette erzeugt worden, welche sich bei der Analyse wie künstliche Gemische von Butterfett mit den betreffenden Fremdfetten verhalten. Die fremden Fette gehen somit in die Milch selbst über und bewirken nicht, wie Soxhlet angenommen hat, einen Uebergang von Körperfett in dieses Secret. *Smdt.*

A. Scheibe. Naturbutter mit Sesamölreaction [2]). — Angesichts der Thatsache, daſs als Margarinekennzeichnungsmittel dem Bundesrathe das Sesamöl empfohlen ist, wies Verfasser darauf hin, daſs die aus der Milch einer von ihm mit Heu und 2 kg Sesamkuchen pro Tag gefütterten Kuh gewonnene *Butter* nach acht Tagen eine zwar nur schwache, aber sehr deutliche *Sesamölreaction* zeigte. *Wt.*

E. Ramm und W. Mintrop. Die Wirkung von Sesamkuchen und Sesamöltränke auf die Milchsecretion und Butterqualität, sowie die Reaction des dabei gewonnenen Butterfettes [3]). — Die

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genuſsm. 1, 665—678. — [2]) Milchzeit. 26, 745—746; Ref. Chem. Centr. 69, I, 147. — [3]) Milchzeit. 27, 257—260; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1139—1140.

Verfasser stellten vergleichende *Fütterungsversuche von Kühen mit Leinkuchen*, *Sesamkuchen und Sesamöltränke* an, aus welchen sie folgende Schlüsse zogen: 1. Das Lebendgewicht war in den Sesamkuchen- und Sesamölperioden höher als in den Leinkuchenperioden, was wesentlich in der verdauungsfördernden Wirkung des Leinkuchens begründet zu sein scheint. 2. Die Milchmenge wird beim Vorhandensein geeigneter Nährstoffmengen in der Ration durch die Art der verabreichten Kraftfutter kaum merklich beeinfluſst. 3. Der procentische Fettgehalt und Trockengehalt der Milch war bei Verabreichung von Leinkuchen durchgängig ein beträchtlich höherer als bei Verabreichung von Sesamkuchen. 4. Die Verabreichung von $^1/_2$ bis 1 kg Sesamöl vermochte bei acht Tage langer Fortsetzung keine Erhöhung des procentischen Fettgehaltes hervorzurufen, vielmehr trat eine Verminderung desselben ein. 5. Der Schmelzpunkt bezw. Erstarrungspunkt der Butter wurde anscheinend bei Sesamkuchenfütterung erhöht, bei Leinkuchenfütterung erniedrigt. Bei Verabreichung der Sesamöltränke wurden noch höhere Schmelz- und Erstarrungspunkte constatirt als bei Sesamkuchenfütterung. 6. Weder eine Gabe von 3, noch eine solche von 6 kg Sesamkuchen pro 1000 kg Lebendgewicht vermochte in der gewonnenen Butter die Farbenreaction des Sesamöles hervorzurufen. Ebensowenig war dies bei Verabreichung der Sesamöltränke der Fall. *Wt.*

H. Weigmann. Versuche über die Frage, ob bei Sesamkuchenfütterung Stoffe in die Butter übergehen, welche die Baudouin'sche Reaction geben[1]). — Nach den Versuchen des Verfassers geht der die Baudouin'sche Reaction gebende Körper des Sesamöles nicht in die Milch der mit Sesamkuchen gefütterten Kühe über. *Wt.*

T. E. Thorpe. Versuche über die Einwirkung verfütterter Baumwollsamenöl- und Sesamölkuchen auf die Butter[2]). — Die bei den Versuchen erhaltenen Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Mit Baumwollsamenölkuchen gefütterte Kühe erzeugen eine Milch, deren Butterfett die Baumwollsamenölreaction giebt. 2. Die Reaction tritt auf, selbst wenn die Kühe nur eine geringe Menge solcher Kuchen erhalten; sie wird schärfer in dem Maſse, wie sich die Menge der verfütterten Kuchen vermehrt, überschreitet jedoch nicht einen gewissen Punkt, selbst bei gröſstmöglicher Menge der verfütterten Kuchen. 3. Die die Re-

[1]) Milchzeit. 27, 529—532; Ref. Chem. Centr. 69, II, 672—673. — [2]) Analyst 23, 255—259.

action bedingenden Stoffe gehen innerhalb weniger als 24 Stunden nach dem Beginne der Kuchenfütterung in die Milch über und verschwinden erst mehrere Tage nach dem Aufhören der Kuchenfütterung. 4. Die Stärke der Reaction ist bei verschiedenen Kühen verschieden; doch überschreitet sie im Allgemeinen nicht diejenige, welche bei einer 1 Proc. Baumwollsamenöl enthaltenden Butter auftritt. 5. Das Butterfett von Kühen, welche mit Sesamölkuchen gefüttert sind, giebt *nicht* die Sesamölreaction, selbst wenn die Fütterung länger als zwei Monate hinter einander mit den gröfstmöglichen Mengen dieser Kuchen geschieht. *Kühn.*

P. Soltsien. Zur Kennzeichnung der Margarine [1]. — Verfasser empfiehlt die Verwendung von Sesamöl für die Darstellung von *Margarine* und zur Kennzeichnung derselben eine obligatorische Färbung mit Curcuma. Abgesehen von der bekannten Borsäurereaction des Curcumafarbstoffes ist Curcuma von dem färbenden Stoffe des Sesamöles leicht zu unterscheiden. Die Curcumasalzsäurereaction weicht von der Furfurolsalzsäurereaction des Sesamöles dadurch ab, dafs sie nicht nur an und für sich, sondern auch beim Verdünnen mit Wasser schnell verschwindet, während die Furfurolsalzsäurereaction beim Verdünnen mit Wasser beständig ist. Curcuma giebt ferner mit saurer Zinnchlorürlösung schon in der Kälte eine carmoisinrothe Färbung, welche sich in der Wärme verliert; die Reaction mit Sesamöl erfolgt dagegen gerade erst in der Wärme. *Wt.*

P. Soltsien. Furfurolsalzsäurefärbung und Sesamölfurfurolsalzsäurefärbung [2]. — Verfasser machte darauf aufmerksam, dafs die sehr ähnlichen *Furfurolsalzsäure- und Sesamölfurfurolsalzsäurefärbungen* durch ihre Absorptionsspectra unterschieden werden können. *Wt.*

Karl Bernh. Sohn. Die Sesamölreaction und Sesambutter [3]. — Verfasser wies darauf hin, dafs zum sicheren *Nachweise des Sesamöles* stets frisch im Vacuum destillirtes *Furfurol* zu verwenden sei, wenn die Möglichkeit einer Täuschung ausgeschlossen sein soll. Deshalb schlägt er auch vor, an Stelle des *Furfurols* ein weniger veränderliches Derivat desselben, nämlich das in Alkohol lösliche *Furfuramid*, zu verwenden. Die *Untersuchung einer Butter*, welche von mit *Sesamöl* gefütterten Kühen herrührt, ist folgendermafsen auszuführen: 10 ccm geschmolzenes, filtrirtes

[1]) Pharm. Zeitg. 43, 135; Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 269—270; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1038—1039. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 791; Ref. Chem. Centr. 70, I, 68. — [3]) Milchzeit. 27, 498—500; Ref. Chem. Centr. 69, II, 679.

Butterfett werden in einem kleinen, cylindrischen Scheidetrichter mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 drei- bis viermal ausgeschüttelt, und wenn sich die Säure hierbei färbt, mufs das Auswaschen so oft wiederholt werden, bis sie farblos bleibt. Hierauf versetzt man 5 ccm des so gereinigten Butterfettes mit 0,1 ccm einer Lösung von 1,8 g Furfuramid in 100 ccm absoluten Alkohol und ferner noch mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 und schüttelt danach mindestens eine halbe Minute lang. Eventuell ist das Butterfett durch Erwärmen auf 60 bis 70° (im Wasserbade) wieder flüssig zu machen. Zeigt die am Boden sich absetzende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende Rothfärbung, welche bei kleinen Sesamölmengen erst nach mehreren Stunden eintreten kann, so ist die Gegenwart von *Sesamöl* nachgewiesen. *Wt.*

M. Siegfeld. Ueber die latente Färbung der Margarine mit Sesamöl[1]. — Die Furfurolsalzsäurereaction giebt nur dann zuverlässige Resultate, wenn sie bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Die Behauptung, dafs Furfurol und Salzsäure allein schon eine Rothfärbung geben können, wurde nicht bestätigt gefunden, dagegen diejenige, dafs die Reaction auch bei reiner Butter eintritt, wenn die Kühe mit *Sesamkuchen* gefüttert wurden. *Fa.*

C. A. Neufeld. Vorrichtung zum Nachweise des Sesamöles bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe in Butter und Margarine[2]. — An Stelle des in der amtlichen Anweisung zur Prüfung von Butter und Margarine auf Sesamöl bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe empfohlenen cylindrischen Hahntrichters wird eine besondere Vorrichtung empfohlen, die im Original eingehend beschrieben ist. *Smdt.*

A. Muntz und Coudon. Amtliches Verfahren zur Ermittelung des Gehaltes an Butterfett in der Margarine[3]. — Das französische Gesetz vom 10. April 1897 läfst für Margarine einen Höchstgehalt von 10 Proc. Butterfett zu. Zur Ermittelung des Gehaltes an Butterfett sollen die flüchtigen Fettsäuren bestimmt werden. 5 g des klar abgeschmolzenen und filtrirten Margarinefettes werden in einem Becherglase mit alkoholischer Kalilauge verseift; die Seife wird in 80 ccm siedenden Wassers gelöst, die Lösung wird in einen Destillationskolben von ungefähr 400 ccm gegeben. Durch Zusatz von so viel Phosphorsäure, dafs das Alkali gebunden wird und nur eine schwach saure Reaction vorhanden ist, werden die Fettsäuren in Freiheit gesetzt. Durch Destillation

[1]) Chemikerzeit. 22, 319—321. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 156—158. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 274—277.

aus einem bei 120° siedenden Chlorcalciumbade wird nahezu die gesammte im Kolben befindliche Wassermenge übergetrieben. Dann werden weitere 20 ccm siedenden destillirten Wassers durch einen seitlichen Tubus zugegeben. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis zusammen 400 ccm Destillat übergegangen sind, die, nachdem sie ein Filter passirt haben, in einem Meſskolben aufgefangen worden sind. Die Flüssigkeit wird mit Kalkwasser und Phenolphtaleïn titrirt; die flüchtigen Säuren werden als Schwefelsäuremonohydrat berechnet. *Smdt.*

A. J. Swaving. Ueber die praktische Verwendung des Refractometers für die Butteruntersuchung[1]). — Bei der Untersuchung von Buttersorten auf ihre Reinheit giebt das Reichert-Meiſsl-Wollny-Verfahren nicht immer zuverlässige Resultate. Mehr zu empfehlen ist die Bestimmung der *Brechungszahl.* Von 624 Butterproben zeigten bei 25° 353 eine solche von 52,5° oder weniger, 127 eine solche von 52,5 bis 54° und 144 oder 24 Proc. eine solche von über 55°. Die letzteren wurden theilweise als Surrogate identificirt. Bei Mischbutter ist noch das Polarisationsmikroskop heranzuziehen, mit dessen Hülfe fremde krystallinische Fette nachgewiesen werden können. *Fa.*

Norman Leonard. Die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht und den unlöslichen Fettsäuren der Butter und anderer Fette[2]). — Es ist allgemein bekannt, daſs sich das specifische Gewicht der Butter und der Margarine in dem Maſse verringert, wie sich die Menge der unlöslichen Fettsäuren vergröſsert und umgekehrt. Verfasser hat nun bei der Untersuchung einer groſsen Reihe von Butterproben gefunden, daſs die Beziehung des specifischen Gewichtes zur Menge der unlöslichen Fettsäuren durch die Formel $y = k(1 - x)$ ausgedrückt werden kann, worin y den Procentgehalt der unlöslichen Fettsäuren und x das specifische Gewicht bei 37,75° C. vorstellen; k ist eine Constante, deren Werth zu $951 \pm 1{,}6$ ermittelt wurde. Bei weiteren Untersuchungen wurde für k der Werth $951 \pm 1{,}8$ gefunden. Eine beigefügte Tabelle zeigt, wie mit der Zunahme der Menge der unlöslichen Fettsäuren das specifische Gewicht abnimmt. Man kann nun an der Hand dieser Tabelle durch Bestimmung von x und y einen Schluſs auf die Verfälschung der Butter mit fremden Fetten ziehen. *Kühn.*

Benno Martiny. Der Wassergehalt der Butter[3]). — Die umfangreiche Arbeit, welche die Literatur aller Länder, mit über

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 49, 341—347. — [2]) Analyst 23, 282—283. — [3]) Landw. Jahrb. 27, 773—963.

20000 Untersuchungen, zum Vergleich heranzieht, ergab in der Hauptsache folgende Resultate. Ohne bemerkenswerthen Einfluſs auf den Wassergehalt der Butter sind das Land der Erzeugung, die Jahreszeit der Herstellung[1]), die Thierart und Rasse[2]), der Fettgehalt des Rahms; dagegen kommen in Betracht die Gewinnung und Zurichtung der Butter, Zufälligkeiten im Buttereibetriebe und die Art und Weise der Probenahme. Jede Butter, gleichviel ob ungesalzen oder gesalzen, die mehr als 20 Proc. Wasser enthält, ist entweder äuſserst nachlässig bereitet oder absichtlich verfälscht. Handelsgerechte Streichbutter soll nicht mehr als 16 Proc. Wasser enthalten, alle Butter, die zwischen 16 und 20 Proc. Wasser enthält, ist mehr oder weniger minderwerthig. *Fa.*

N. Gerber und M. M. Craandijk. Die Wasserbestimmung in Butter, Margarine u. s. w. vermittelst der Acidbutyrometrie[3]). — Entsprechend dem Butyrometer haben die Verfasser auch den *Butterwasserprüfer* dahin abgeändert, daſs derselbe im unteren, verschlossenen, bauchigen Theile etwa 15 ccm faſst und eine auf 25 Proc. Wasser eingetheilte Scala trägt, von welcher jeder Theilstrich 1 Proc. entspricht und bei welcher die Theilstriche so weit getrennt sind, daſs man leicht 0,2 Proc. abschätzen kann. Die mit dem Butterwasserprüfer erhaltenen Resultate zeigten mit den auf gewichtsanalytischem Wege gewonnenen genügende Uebereinstimmung. Zur gravimetrischen Wasserbestimmung in Butter u. s. w. wägen die Verfasser 6 bis 10 g Butter ein und vermischen diese mit 20 bis 25 g gepulvertem oder feinkörnigem Bimsstein auf 10 g Butter. Der Bimsstein wird mit der geschmolzenen Butter zerkleinert, das Gemisch dann 20 bis 25 Minuten bei 100 bis 105° getrocknet, gewogen und dann nochmals 15 Minuten getrocknet, worauf meist Gewichtsconstanz eintritt. *Wt.*

A. Halenke. Der Wassergehalt der Butter[4]). — Nach Untersuchungen des Verfassers beträgt der *Wassergehalt* einer guten *Butter* 12 bis 15 Proc., im höchsten Falle 16 Proc. Nach seiner Ansicht würde man, wenn man mit Rücksicht auf die in verschiedenen Gegenden eigenthümlichen Verhältnisse den Maximalgehalt an Wasser zu 20 Proc. festsetzte, normalen Productionsverhältnissen genügend Rechnung tragen. *Wt.*

---

[1]) Eine Ausnahme bildet die ungesalzene Butter Süddeutschlands, welche durchschnittlich im Winter 1 Proc. Wasser mehr enthält als im Sommer. — [2]) Hierüber wurden allerdings bis jetzt nur wenige Versuche angestellt. — [3]) Milchzeit. 27, 593—595; Ref. Chem. Centr. 69, II, 905—906. — [4]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 347—350; Ref. Chem. Centr. 69, I, 400.

M. Siegfeld. Zur Bestimmung der Reichert-Meifsl'schen Zahl[1]). — Um das zeitraubende Abwägen des Butterfettes zu umgehen, wird eine *Pipette* zum Abmessen empfohlen, aufserdem ein besonders construirtes *Wasserbad* zum Filtriren des Butterfettes und zum Reguliren der Temperatur. *Fa.*

Rob. Henriques. Ueber die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter[2]). — Die Frage nach der Quantität der leicht löslichen, flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes, sowie nach der Gröfse des mittleren Molekulargewichts derselben versucht der Verfasser auf folgende Weise experimentell zu lösen. Die bei der Bestimmung der Reichert-Meifsl-Zahl abdestillirten flüchtigen, löslichen Fettsäuren werden mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titrirt, die Seifenlösung verdampft, getrocknet und gewogen. Den Procentgehalt an Kaliseife bezeichnet Verfasser als Seifenzahl. Ist diese $= a$, die Reichert-Meifsl-Zahl $= b$, so beträgt der Procentgehalt an flüchtigen, leicht löslichen Fettsäuren $= a - \frac{76\,b}{1000}$, das mittlere Molekulargewicht $= \frac{1000\,a}{2\,b} - 38$. Bei einer Reihe Butterproben findet der Verfasser das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren für Butter mit normaler und anormaler Reichert-Meifsl-Zahl fast gleich, die Menge der flüchtigen Fettsäuren verschieden und bezweifelt die praktische Verwerthbarkeit der Methode für die Butteranalyse. Auch die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der unlöslichen Fettsäuren zieht Verfasser in den Kreis seiner Versuche, ohne zu einem praktisch verwerthbaren Ergebnifs zu gelangen. *Gthr.*

K. Farnsteiner. Zur Untersuchung des Butterfettes[3]). — Farnsteiner bestätigt die von Henriques[4]) mitgetheilten Beobachtungen und theilt eigene Versuche über den gleichen Gegenstand mit. In Betreff der experimentellen Einzelheiten sei auf die Arbeit verwiesen. *Gthr.*

J. Mayrhofer. Ueber ranzige Butter und den Nachweis von Formaldehyd in der Butter[5]). — In der Arbeit wird darauf hingewiesen, dafs es zu Irrthümern führen kann, wenn man den Nachweis von Formaldehyd in der Butter für erbracht hält, sobald das durch Einleiten von Wasserdampf in geschmolzene Butter erhaltene Destillat mit ammoniakalischer Silberlösung eine schwarze

[1]) Chemikerzeit. 22, 738—739. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 169—172. — [3]) Daselbst, S. 195—197. — [4]) Daselbst, S. 169—172; vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 552—553.

Trübung erzeugt. Wie schon A. Schmid[1]) gezeigt hat, enthält jede Butter Bestandtheile, welche sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, weniger scharf gegen das Fuchsinreagens und m-Phenylendiamin, als aldehyd- oder ketonartige Verbindungen charakterisiren. Nach Farnsteiner's[2]) Beobachtungen bildet sich auch in der Milch beim Sauerwerden ein flüchtiger, neutraler, alkalische Silberlösung stark reducirender Körper. Zum einwandfreien Nachweise des Formaldehyds in der Butter soll daher ein anderes Verfahren herangezogen werden. Ueber die Untersuchungen, den bei dem Ranzigwerden der Butter entstehenden Körper im Destillat durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, soll später berichtet werden. *Smdt.*

A. J. Swaving. Ueber ranzige Butter[3]). — Butterproben wurden unter verschiedenen Bedingungen, bei Lichtzutritt und -abschlufs, offen und verschlossen, in ausgeschmolzenem und nicht ausgeschmolzenem Zustande längere Zeit aufbewahrt. Der erste Versuch dauerte 15 Monate, während welcher Zeit viermal die Reichert-Meifsl'sche Zahl bestimmt wurde. Die nicht ausgeschmolzenen Proben waren sämmtlich ranzig, die ausgeschmolzenen dagegen nicht; erstere zeigten eine Abnahme der Reichert-Meifsl'schen Zahl um durchschnittlich 2,3, letztere eine Zunahme um 1,1. Bei dem zweiten Versuche wurden die unter den angegebenen Bedingungen aufbewahrten Proben nach fünf Jahren untersucht. Die, welche offen gestanden hatten, rochen talgartig ranzig, die verschlossen gebliebenen überwiegend esterartig, nur zum Theil ranzig. Für die Reichert-Meifsl'sche Zahl wurden im Mittel folgende Zu- (+) und Abnahmen (—) gefunden:

Ausgeschmolzene Butter.

im offenen Gefäfse		im geschlossenen Gefäfse	
bei Lichtzutritt	bei Lichtabschlufs	bei Lichtzutritt	bei Lichtabschlufs
+ 1,8	+ 1,7	+ 2,2	+ 2,3
Nicht ausgeschmolzene Butter.			
— 8,7	— 11,8	— 2,9	— 3,7

Der Unterschied in dem Verhalten ausgeschmolzener und nicht ausgeschmolzener Butter wird auf die Gegenwart von Caseïn,

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 301. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 3, 363, 369; JB. f. 1896, S. 2256. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 759—762.

Milchzucker und Wasser in letzterer zurückgeführt, welche das Ranzigwerden und die Entstehung flüchtiger Fettsäuren begünstigen. Bei den ausgeschmolzenen Fetten bewirkt nur der Luftsauerstoff das Ranzigwerden; die Glyceride werden gespalten, und die entstehenden höheren Fettsäuren gehen bei fortgesetzter Oxydation in flüchtige Fettsäuren über. Der gröfsere Verlust an flüchtigen Fettsäuren beim Lichtabschlufs läfst vermuthen, dafs auch eine Bacterienwirkung vorliegt. *Smdt.*

Hugo Schmidt. Ueber die Vorgänge beim Ranzigwerden und den Einflufs des Rahmpasteurisirens auf die Haltbarkeit der Butter [1]). — Fortgesetzte bacteriologische Beobachtungen des Verfassers an ungesalzener Butter weisen ein steiles Ansteigen der Keimzahl nach, die zwischen dem 20. und 40. Versuchstage den Höhepunkt erreicht, um von da ab in raschem Abfall zu sinken. Nur in der dem Sonnenlicht ausgesetzten Butter nimmt die Keimzahl von vornherein ab und sind alle Butterproben nach 35 bis 73 Versuchstagen keimfrei. Der Säuregehalt nimmt von Tag zu Tag zu. Hat derselbe eine gewisse Höhe erreicht, so sterben die Keime nach und nach ab. Bei der Aufbewahrung in der Sonne bedarf es der Säurebildung nicht, um die Keime zum Absterben zu bringen, hier wirken Licht und Temperatur vernichtend ein. Die Säurebildung geht weiter, wenn der Bacteriengehalt sinkt, auch in der der Sonne ausgesetzten Butter, ohne jedoch einen gleich hohen Werth zu erreichen. Entweder kommt für die Steigerung des Säuregehalts ohne nachweisbare Bacterienvermehrung ein rein chemischer Oxydationsvorgang, die Anwesenheit anaërober Keime oder ein im Bacterienprotoplasma enthaltenes Enzym in Betracht. Bei gesalzener und aus pasteurisirtem Rahm gewonnener Butter liegen die Verhältnisse ähnlich. — Im Allgemeinen wurde Butter mit hohem Säuregehalt mehr oder weniger ranzig befunden, doch hatte die dem Sonnenlichte ausgesetzte, hochgradig ranzige Butter einen sehr geringen Säuregehalt. Säuregehalt und Ranzidität sind nicht einander proportional. — Die beste Haltbarkeit der Butter erreicht man durch Verbindung des Rahmpasteurisirens mit dem Salzen der Butter und Aufbewahrung in der Kälte. Derartige Butter war selbst am 70. Tage noch geniefsbar. *Gthr.*

Eduard Spaeth. Beobachtungen bei der Untersuchung von Butterschmalz- und von anderen Fettproben [2]). — Die Beobachtung, dafs bei erhitzten Butterfetten die Verseifungszahl im Verhältnifs

[1]) Zeitschr. Hyg. 28, 163—188. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs.- u. Genufsm. 1, 377—384.

zur Reichert-Meifsl'schen Zahl zu hoch gefunden wird, hat Veranlassung gegeben zu einer Prüfung, ob auch die anderen chemischen Constanten durch ein Erhitzen der Fette geändert werden. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Butterschmalz- und andere Fettproben kurze Zeit auf 250° erhitzt; dann wurden sowohl im frischen, wie auch im erhitzten Fett die Zahlen nach Meifsl und Köttstorfer, die Jodzahl und die Refraction bestimmt. Dabei wurde gefunden, dafs die Verseifungszahl beim Erhitzen stets eine höhere wird, während die Reichert-Meifsl'sche Zahl fast die gleiche bleibt. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei ranzig gewordenen Fetten. Das Verhalten ist darauf zurückzuführen, dafs in beiden Fällen aus den Fettsäuren Oxydationsproducte mit geringerem Kohlenstoffgehalt entstehen, wodurch das Aequivalentgewicht erniedrigt und die Verseifungszahl erhöht wird. Auch in dem Jodabsorptionsvermögen stimmen die ranzigen und die erhitzten Fette überein; in beiden Fällen geht die Jodzahl zurück. Besonders ist dies der Fall bei Fetten und Oelen, die einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren haben. Die Refraction wird durch Erhitzen, ebenso wie durch das Ranzigwerden, etwas erhöht. Die vorhandenen freien Säuren erfahren beim Ranzigwerden eine Zunahme, beim Erhitzen hingegen eine Abnahme. Diese Verringerung wird durch die Entfernung eines Theiles der freien Säuren durch das Erhitzen erklärt. Es wurden weiter noch einige ranzig gewordene Fette auf ihr Verhalten nach dem Erhitzen untersucht. Auch hierbei zeigte sich, dafs Verseifungszahl und Refraction steigen, die Jodzahl abnimmt, und die Reichert-Meifsl'sche Zahl kaum verändert wird. Mit Rücksicht darauf, dafs sowohl beim Ranzigwerden, wie auch beim Erhitzen die Verseifungszahl eine Erhöhung erfährt, wird empfohlen, bei der Untersuchung von Butterschmalz der Meifsl'schen Probe den Vorzug zu geben. *Smdt.*

C. B. Cochran. Nachweis fremder Fette in Schweineschmalz und Butter[1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[2]). *Rh.*

K. Farnsteiner und W. Karsch. Ein Beitrag, sowie ein Vorschlag zur Controle der Butter[3]). — Unter Hinweis auf die Schwierigkeiten, welche hinsichtlich der Aufstellung bestimmter Werthe für die sogenannten chemischen Constanten des Butterfettes bestehen, und an der Hand eines besonderen Falles wird

---

[1]) Rev. intern. falsif. 11, 49; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1069. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1353. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 16—21.

gezeigt, wie wünschenswerth es ist, in Zweifelsfällen bei der Butteruntersuchung die Productionsverhältnisse zu berücksichtigen. Es handelte sich um Butterproben, welche eine Refraction von 55,0 (bei 25°), Reichert-Meifsl'sche Zahlen von 24,23 und 23,98 und Verseifungszahlen von 219,3 und 220,27 gezeigt hatten. Eine unter Controle erbutterte Probe aus der Milch der betreffenden Kühe besafs eine Refractometerzahl von 53,0, eine Reichert-Meifsl'sche Zahl von 22,16 und eine Verseifungszahl von 220,4. Die Erhebungen ergaben, dafs sämmtliche Thiere altmelk waren. Das Sinken der Refraction gegenüber den ersten Beobachtungen war auf einen Uebergang von Kleeweide zur Stallfütterung, bestehend aus Weizenkleie, Hafer- und Gerstenschrot und Erdnufskuchen, zurückzuführen. Der Hauptgrund für die auffallenden Abweichungen wird in dem Umstand erblickt, dafs der Viehstapel altmelk war. — Es wird vorgeschlagen, dafs die Untersuchungsanstalten nach Möglichkeit mit den milchwirthschaftlichen Instituten in Verbindung treten, um sich Gewifsheiten in ähnlichen Fällen verschaffen zu können. *Smdt.*

E. G. Clayton. Eine 18 Jahre alte Butter [1]. — Verfasser fand bei der Untersuchung einer 1879 von Hehner untersuchten Butter, die damals 87,75 Proc. unlösliche Fettsäuren enthielt und normalen Gehalt an Wasser, Caseïn und Salz aufwies, im Jahre 1895 und 1897 folgende Werthe: Schmelzp. 33°. Spec. Gew.: 0,8742 (Wasser 15,5°), unlösliche Fettsäuren: 85,72 Proc., lösliche Fettsäuren 7,36 Proc., Reichert-Meifsl-Zahl: 22,36 ccm $^1/_{10}$-$Ba(OH)_2$-Lösung, Köttstorfer-Zahl: 239,0, Hübl'sche Jodzahl: 25,09 und 25,68, Temperaturerhöhung nach Maumené: 22°, Säuregrad: 100 g erforderten 160,3 ccm Normallauge. *Gthr.*

Joseph F. Geisler. Eine empfindliche Probe zur Entdeckung einer gelben zur künstlichen Färbung von Fetten u. s. w. Verwendung findenden Azofarbe [2]. — Auf Zusatz von „Fuller's Erde" zu klarem, mit einer gelben Azofarbe künstlich gefärbten Butterfett entsteht ein violettrother Niederschlag, dessen Farbstoff nach dem Entfernen des Fettes mittelst Naphta durch heifsen Alkohol mit gelber Farbe ausziehbar ist. Der aus alkoholischer Lösung gewonnene Farbstoff ist unlöslich in Wasser und verhält sich zu Schwefelsäure und starken Mineralsäuren wie Methylorange. Letzteres ist jedoch weder löslich in Fetten, noch ausfällbar mit „Fuller's Erde". Der Reaction wird eine aufsergewöhnlich grofse Empfindlichkeit nachgerühmt. *Gthr.*

---

[1]) Analyst 23, 36—37. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 110—113.

Albert H. Low. Bemerkung. Reaction auf einen gelben Azofarbstorff in Fetten u. s. w. [1]). — Zu der mitgetheilten Geisler'schen Reaction auf Azofarbstoffe in Butterfett bemerkt der Verfasser, dafs die folgende Probe gleich vorzügliche Resultate liefert, wie die stets bewährte Geisler'sche. Einige Cubikcentimeter des Fettes werden mit dem gleichen Volumen eines Gemenges von 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure (oder Salzsäure) und 4 Thln. Eisessig versetzt, fast bis zum Sieden erhitzt und umgeschüttelt. Nur bei Gegenwart von Azofarbstoffen färbt sich die Säureschicht stark weinroth, während bei ungefärbtem Butterfett keine oder höchstens eine sehr schwach bräunliche Färbung eintritt. *Gthr.*

Arthur Kirsten. Untersuchungen über die Veränderungen des Milchfettes beim Reifen der Käse [2]). — Durch Untersuchung des Fettes von vier Käsesorten sollte festgestellt werden, ob das Fett beim Reifen qualitativ eine Veränderung erleidet; bei zwei Käsesorten wurde geprüft, ob quantitativ eine Aenderung eintritt. Um das gesammte Fett zu gewinnen, wurden die Durchschnittsproben, für deren Entnahme besondere Anweisungen gegeben sind, mit Aether zu einem Brei zerrieben, indem gleichzeitig zur Neutralisation der freien Säuren stark verdünnte Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction zugegeben wurde. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether in Soxhlet'schen Schüttelflaschen konnte der Masse alles Fett entzogen werden. Die Gemische wurden zur besseren Abscheidung centrifugirt, die Aetherlösungen, wenn nöthig, filtrirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden die Fette bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet. Bei den quantitativen Untersuchungen wurden auch die einzelnen Bestandtheile der Käsemasse bestimmt. Bei den Fetten wurden ermittelt die Hehner'sche, Reichert-Meifsl-Wollny'sche, Köttstorfer'sche Zahl und die Refraction. Die qualitative Untersuchung hat gezeigt, dafs die zu verschiedenen Zeiten der Reifung gewonnenen Fette fast gleich zusammengesetzt sind. Wenn somit ein quantitativer Zerfall stattfindet, so nehmen daran alle Bestandtheile des Fettes gleichmäfsig theil. Dieser quantitative Zerfall ist aber nicht sicher, da nur eine geringe Abnahme der Fett- und Aetherextractmengen festgestellt werden konnte, die sich wohl durch Substanzverlust während der Reifung erklärt. Von Säuren kommt im Aetherextract frischer Käse nur Milchsäure vor, bei reifen Käsen können auch andere Säuren vorhanden sein. Ob deren

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 889. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 742—759.

Entstehung auf einen Zerfall von Fett oder aber von anderen Bestandtheilen des Käses (Eiweifsstoffe) zurückzuführen ist, steht nicht fest. Dafs eine Neubildung von Fett stattfindet, konnte durch die Untersuchungen nicht bestätigt werden. *Smdt.*

Balland. Zusammensetzung und Nährwerth von Käsesorten[1]. — Gewöhnlicher Kuhkäse enthält bis 80 Proc. Wasser und im Allgemeinen mehr Stickstoffsubstanzen als Fett. Bei frischen sogenannten Crèmekäsen (Gournay, Susise, Neufchâtel) beträgt der Wassergehalt 50 bis 60 Proc.; bei ebenfalls geringem Aschengehalt wie beim Kuhkäse überwiegen die Fettsubstanzen bei weitem die N-Substanzen. Frische halbgesalzene Käsesorten sind consistenter, enthalten weniger Fett und mehr Asche (1 bis 2 Proc.). Gesalzene Weichkäse enthalten bei einem Gehalt von 30 bis 50 Proc. Wasser und 4 bis 5 Proc. Asche bald mehr Fett als N-Substanz (z. B. Bourgogne, Brie, Munster u. s. w.), bald mehr N-Substanz als Fett (z. B. Savoykäse u. s. w.), manchmal auch diese beiden Bestandtheile in gleichen Mengen (z. B. Camembert, Mont d'Orkäse u. s. w.). Feste Käsesorten (Chester, Cautal, Gruyère, Holländer, Roquefort u. s. w.) haben eine gleichmäfsige Zusammensetzung: Wasser nicht mehr als 30 Proc., Salz 4 bis 5 Proc., N-Substanzen und Fett häufig in gleichen Mengen. Diese Analysen bestätigen den hohen Werth der seit Alters geschätzten französischen Käsesorten. Z. B. enthalten 100 g Schweizerkäse (Gruyère) aus den der Schweiz benachbarten Departements ebenso viel Fett und N-Substanzen wie 1 Liter Milch und mehr Nährstoffe als 250 g Fleisch mit 75 Proc. Wasser. Käse ist daher als ein wichtiges Nährmittel für das Heer anzusehen. *Rh.*

P. Soltsien. Käsefettuntersuchungen[2]. — Verfasser erhielt bei einigen von Margarine freien, importirten *Käse*sorten Refractometerzahlen von 42,6 bis 45,3 bei 70°, Reichert-Meifsl'sche Zahlen von 24,1 bis 29,9 und Verseifungszahlen von 223,6 bis 234,7. Höhere Refractometerzahlen als 44,2 bei 40° constatirte schon Hefelmann[3]) bei Fetten aus Naturkäse. *Wt.*

N. Gerber und M. M. Craandijk. Die Acidbutyrometrie angewendet auf Rahm, Butter und Käse. III. Die Käsefettbestimmung[4]. — Bei der *Käsefettbestimmung* nach dem Gerber'schen Verfahren geschieht die Berechnung des Resultates nach der Gleichung $Q:P = 5:x$, wobei Q die Einwaage von Käse und P

---

[1]) Compt. rend. 127, 879—881. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 790; Ref. Chem. Centr. 70, I, 66. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 117; Ref. Chem. Centr. 68, I, 1002; JB. f. 1897, S. 1359. — [4]) Milchzeit. 27, 449—454; Ref. Chem. Centr. 69, II, 561—562.

die am Butyrometer abgelesene Zahl bedeutet. Um mit dem gewichtsanalytischen Verfahren genügend übereinstimmende Zahlen zu erhalten, schlagen die Verfasser vor, bei dem Gerber'schen Verfahren im Mittel $^1/_2$ Proc. von dem butyrometrischen Resultat in Abzug zu bringen. *Wt.*

Karl Windisch. Ueber Margarinekäse[1]). — In einem umfangreichen Aufsatze werden behandelt: 1. Die bisherige Entwickelung und der gegenwärtige Stand der Margarinekäserei; 2. die Darstellung der Margarinekäse; 3. die chemische Untersuchung der Margarinekäse; diese umfafst: Probenahme und Herstellung einer Durchschnittsprobe, Gesammtstickstoff, die einzelnen stickstoffhaltigen Bestandtheile, Gesammtmineralbestandtheile und einzelne Mineralbestandtheile, Wasser, Fett. Eingehende Versuche wurden angestellt über Bestimmung des Wassers und des Fettes im Käse, ein besonders ausgedehntes Capitel ist der Untersuchung des Fettes echter Milchkäse einerseits und der Margarinekäse andererseits gewidmet. Schliefslich wird darauf hingewiesen, dafs neben dem echten Milchkäse der Margarinekäse nur dann eine wirthschaftliche Berechtigung hat, wenn er entsprechend wohlfeiler verkauft wird als der echte Milchkäse. *Ld.*

Oele. — D. Holde. Zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Oele[2]). — 1. *Jodzahlbestimmung.* Es genügt, bei 24-stündiger Einwirkung der Hübl'schen Lösung bei nicht trocknenden Oelen auf 0,2 g 20 ccm, bei trocknenden Oelen 25 ccm Jodlösung anzuwenden. Bei zweistündiger Einwirkung der Jodlösung ist 75 Proc. Jodüberschufs nöthig. 2. *Verseifungszahlbestimmung.* Statt der von Henriques bevorzugten alkoholischen Natronlauge empfiehlt sich, die bisher benutzte alkoholische Kalilauge beizubehalten. Zur warmen Verseifung dunkler Oele empfiehlt sich als Indicator Alkaliblau (3 ccm einer 2 proc. kalten, stark alkoholischen Lösung). Verfasser beurtheilte das kalte Verseifungsverfahren von Henriques günstig, empfiehlt aber bei Prüfung neuer oder wenig bekannter Oele neben diesem Verfahren stets das bisherige warme Verfahren mit heranzuziehen. *Rh.*

Rob. Henriques. Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung[3]). — Verfasser stimmt den Ausführungen Holde's bei. — Entgegen E. Dieterich giebt nach Verfasser das Waller'sche Verfahren auch bei Leinöl gute Resultate, wenn man so viel

---

[1]) Arb. Kaiserl. Ges.-Amts 14, 506—598. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 41—43; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1003. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 43—45; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1003.

Chloroform anwendet, daſs während der Versuchsdauer keine öligen Ausscheidungen aus der Jodlösung auftreten. Unter diesen Umständen fand Verfasser für Leinöl nach Hübl 179,8, nach Waller 180,4 bis 180,7. *Rh.*

Otto Hehner und C. A. Mitchell. Beitrag zur Chemie der trocknenden Oele, sowie eine Methode zur Prüfung von Leinsamenöl [1]). — Bei seinen Untersuchungen über die flüssigen Fettsäuren der Oele zeigte K. Hazura [2]), daſs bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung so viel Hydroxylgruppen aufgenommen werden, als die durch Aufhebung der Doppelbindungen frei werdenden Valenzen anzeigen. Ebenso verhält es sich mit der Bromaddition. Verfasser haben diese Arbeiten zum Theil wiederholt und sich besonders mit den Bromderivaten der ungesättigten Fettsäuren beschäftigt. Wird zu einer Lösung von *Leinölsäure* in Aether oder in Essigsäure bei 5° Brom hinzugefügt, so entsteht sofort eine Fällung, die theilweise in Aether löslich ist. Der unlösliche Theil des Niederschlages ist das Hexabromderivat Hazura's mit dem Schmelzp. 180 bis 181° (Hazura fand 177°). Verfasser gewannen aus Leinölfettsäuren 20 bis 26 Proc. Hexabromid, während Hazura wohl in Folge der Beimischung von ätherlöslichem Tetrabromid 40 Proc. erhielt. Aus dem Filtrat des Hexabromids werden Fällungen mit einem Gehalt von 50 Proc. Brom erhalten (das Tetrabromid verlangt 53,32 Proc. Brom), und aus der Lösung über dem Niederschlage gewinnt man nach dem Verdampfen eine halbfeste Masse mit 45 Proc. Brom (das Dibromid verlangt 36,18 Proc. Brom). Das Tetrabromid Hazura's konnten die Verfasser leichter aus Maisölfettsäure wie aus Leinölfettsäure erhalten, während sie das Dibromid nicht in reinem Zustande darzustellen vermochten. Durch alkoholisches Kali läſst sich aus den Bromderivaten alles Halogen entfernen; die hierbei erhaltenen Kalisalze liefern bei der Zerlegung mit Säuren gelbe Oele, welche an der Luft nicht trocknen. Nascirender Wasserstoff (Zn und Salzsäure) verwandelt das Hexabromid in *Linolensäure*, deren Jodzahl übereinstimmend mit Hazura zu niedrig gefunden wurde (245 anstatt 274,1). Die ungesättigten Fettsäuren des Mandelöls liefern kein festes Bromproduct, während aus Gemischen von Leinöl und Mandelöl entsprechend dem Gehalt an Leinöl feste Bromide gewonnen wurden. Zur Reindarstellung der Bromide werden 0,2 bis 0,3 g Fettsäure in 10 ccm Essigsäure

---

[1]) Analyst **23**, 310—318. — [2]) Monatsh. Chem. **9**, 469, 947; JB. f. 1888, S. 1923 ff., 2383.

gelöst und bei 5° C. tropfenweise mit Brom versetzt; der Niederschlag wird nach drei Stunden mit je 5 ccm Essigsäure, Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Leinölfettsäuren liefern im Mittel 21 Proc. unlöslicher Bromide, während aus den Säuren des Mohnöls, Baumwollensamenöls und Mandelöls gar keine unlöslichen Bromide erhalten werden. Aus Mischungen erhält man die dem Leinölgehalt entsprechenden unlöslichen Bromide. Zweckmäfsiger ist es, die Menge des Hexabromids aus dem Bromgehalt zu berechnen. Sind *m* der Procentgehalt an Brom, *x* der gesuchte Hexabromidgehalt und 63,3 bezw. 53,3 die procentischen Bromgehalte des Hexa- und Tetrabromids, so gilt die Gleichung (unter der Annahme, dafs alles Dibromid durch Waschen entfernt ist):

$$m = \frac{63,3}{100} x + \frac{(100 - x) 53,3}{100}$$

oder $x = 10(m - 53,3)$. Anstatt mit den Fettsäuren kann die Bromirung leichter mit den Oelen selbst vorgenommen werden. Man bromirt dann in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Eisessig unter Eiskühlung. Man kann hierbei ebenfalls in Gemischen aus Leinöl, Mohnöl, Maisöl, Mandelöl u. s. w. die Menge des Leinöls bestimmen. *Kühn.*

G. Bianchi. Ueber die Bestimmung der Rancidität der Oele [1]. — Nach Schmid [2] beruht die Rancidität der Oele auf der Gegenwart von Aldehyden. Verfasser schüttelt daher Oele mit fuchsinschwefliger Säure und beobachtete, dafs frische Oele keine bezw. nur eine sehr geringe Färbung gaben, dafs dagegen ranzige Oele sich selbst und auch die wässerige Lösung violettroth färbten. Eine Destillation des verdächtigen Oeles ist bei diesem Verfahren nicht erst erforderlich. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Zur Kenntnifs der Fette und Oele [3]. — Der Verfasser betont die Nothwendigkeit, bei der Beschreibung von Fetten und Oelen über die Herkunft (Spielart, Klima u. s. w.) so wenig Zweifel als möglich zu lassen, da nur dadurch eine vollständige Naturgeschichte der Fette und Oele erzielt werden könne. An zwei Beispielen, an selbst ausgeprefstem Leinöl bester Qualität, doch verschiedener Provenienz und an unzweifelhaft echtem Curcasöl erläutert der Verfasser, wie grofs die Abweichungen der Säure-, Jod-, Verseifungszahlen u.s.w. sein können. Für Curcasöl

[1] L'Orosi 21, 253—257; Ref. Chem. Centr. 69, II, 948. — [2] Zeitschr. anal. Chem. 37, 301. — [3] Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 211—213.

findet der Verfasser Werthe, die bei weitem von denen früherer Beobachter abweichen. *Gthr.*

Schneegans. Bestimmung des Oeles in den Oelemulsionen [1]. — Die mit weifser Thonerde und grobem Sande (50 Thle.) vermischte Emulsion (300 Thle.) dampft man ein, indem man noch gegen Ende der Operation (50 Thle.) wasserfreies Natriumsulfat hinzufügt. Der gepulverte Trockenrückstand wird sodann mit Aether extrahirt. Mit Eigelb bereitete Oelemulsionen werden zunächst zur Coagulirung der Eiweifssubstanzen auf 100° erhitzt und dann direct mit Aether extrahirt; das Lecithin des Eigelbs geht hierbei mit in die ätherische Lösung über. *Rh.*

Julius Katz. Das fette Oel des Rhizoms von Aspidium filix mas [2]. — Das dunkelgrün gefärbte Oel besteht in der Hauptsache aus dem Triglycerid der *Oelsäure*, in geringer Menge aus den Triglyceriden der *Palmitin-* und *Cerotinsäure*. Von flüchtigen Fettsäuren enthält es Buttersäure. Phytosterine konnten nicht gefunden werden. *Fa.*

G. de Negri. Ueber das Oel der Bankoulnufs [3]. — Das lichtgelbe, in hohem Grade trocknende Oel vom spec. Gew. 0,920 bis 0,926 (15°) besitzt die für Oele charakteristischen Löslichkeitsverhältnisse, ist bei — 18° noch flüssig und neigt sehr zum Ranzigwerden. Die Fettsäuren schmelzen bei 20 bis 21° und erstarren bei 13°. Die Verseifungszahl des Oeles beträgt 184 bis 187,36, seine Jodzahl 136,29 bis 139,34, die seiner Fettsäuren 142,71 bis 144,13, die Refractometerzahl 76 bis 75,5 (15°). Die Boudoin'sche Reaction ist negativ, die Brullé'sche nur beim Erwärmen positiv, die Becchi'sche Reaction des mit Ligroin extrahirten Oeles deutlich, des mit Aether extrahirten sehr schwach wahrnehmbar. *Gthr.*

Ferdinand Jean. Verfälschung von Speiseölen; Untersuchung von Cotton- und Sesamöl [4]. — Bei geschickten Verfälschungen, besonders auch mit Oelgemischen, wird ihr Nachweis meist nur mittelst des Oleorefractometers und der Dichtebestimmungen ermöglicht. Auch gelingt es nach Verfasser nicht, weder nach Tortelli-Ruggeri, noch nach Halphen den reducirenden und chromogenen Körper in den flüssigen Fettsäuren zu concentriren. Auch ist der Nachweis von Cotton- und Sesamöl, der sich auf die Gesammtheit der bei Gegenwart von Petroläther in Freiheit gesetzten Säuren gründet, weit einfacher, schneller und genügend genau. *Rh.*

---

[1] J. de Pharm. d'Alsace-Lorraine; Rev. intern. falsif. **11**, 94—95; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 391. — [2] Arch. Pharm. **236**, 655—662. — [3] Oesterr. Chemikerzeit. **1**, 202. — [4] Ann. Chim. anal. appl. **3**, 217—219; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 584—585.

Kiamil Mazhar. Die Reactive auf Cottonöl [1]). — Einzig und allein die Halphen'sche Reaction ist verläfslich und leicht auszuführen und darum allen anderen Reactionen auf Cottonöl vorzuziehen. *Rh.*

M. Tortelli und R. Ruggeri. Methode zur Erkennung von Cottonöl, das auch in geringer Menge zu Olivenöl oder anderen geniefsbaren Oelen zugesetzt ist [2]). — Die Becchi'sche Reaction und auch ihre Modificationen zur Erkennung von *Cottonöl* sind einerseits nicht empfindlich genug, andererseits zeigen auch einzelne reine *Olivenöle* in geringem Mafse diese Reaction. Verfasser verfahren daher folgendermafsen: 5 g Oel werden mit 30 ccm einer 60 proc. alkoholischen Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit 10 proc. Essigsäure genau neutralisirt. Hierauf werden 50 ccm neutraler 10 proc. Bleiacetatlösung in einem Becherglase mit 250 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und in diese Lösung unter Umschwenken die neutralisirte Seifenlösung in dünnem Strahle gegossen. Beim Abkühlen der Flüssigkeit unter Umschwenken legt sich die Seife fest an die Wände des Glases. Man kann dann die Flüssigkeit klar abgiefsen, wäscht die Seife mit 200 ccm Wasser von 60 bis 70° dreimal gut ab, kühlt, trocknet die Seife mechanisch, löst sie mit Aether von den Wänden los und erhitzt sie mit etwa 120 ccm Aether in einem Kölbchen 20 Minuten am Rückflufskühler. Bei sorgfältigem Abkühlen ist die Bleiseife der festen Fettsäuren pulverig abgeschieden, und man kann die ätherische Lösung gut abfiltriren. Diese letztere wäscht man mehrmals mit HCl, dann mit Wasser, verdunstet und giebt zu dem Aetherrückstand eine Lösung von 10 ccm Alkohol und 1 ccm 5 proc. $AgNO_3$-Lösung. Man bringt das Ganze in ein Reagensglas, das man in ein Wasserbad von 70 bis 80° steckt. Nach den mitgetheilten Versuchsergebnissen bleibt bei reinem Olivenöl oder anderen Speiseölen die Lösung nach einer viertel Stunde oder noch länger klar, während bei Gegenwart von Cottonöl sofort Reduction eintritt. *Rh.*

M. Tortelli und R. Ruggeri. Methode zum Nachweise von Baumwollsamen-, Sesam- und Erdnufsöl im Olivenöle [3]). — 20 g des zu untersuchenden Oels werden mit alkoholischer Kalilauge

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 214—215. — [2]) L'Orosi 21, 37—47; Monit. scientif. [4] 12, 335—338; Gazz. chim. ital. 28, I, 310—321; Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 464—466; Ann. chim. farm. 1898, S. 201—207; Staz. sperim. agrar. ital. 31, 127—138. — [3]) Chemikerzeit. 22, 600—603; Gazz. chim. ital. 28, II, 1—18; Staz. sperim. agrar. ital. 31, 249—269; Ann. chim. farm. 1898, S. 442—450; Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 850—853.

verseift, die Kaliseifen werden in die Bleiseifen übergeführt und letztere mit Aether ausgezogen. Die aus den löslichen Bleiseifen durch Zersetzung mit Salzsäure erhaltenen flüssigen Fettsäuren enthalten auch die charakteristischen Bestandtheile des *Baumwollsamen-* und *Sesamöls*, welche Silbernitrat reduciren, bezw. mit Furfurol und Salzsäure eine Rothfärbung liefern und können daher zur Ausführung der betreffenden Reactionen dienen. Die durch Zersetzung der ätherunlöslichen Bleisalze gewonnenen festen Fettsäuren werden in 100 ccm Alkohol (90°) gelöst. Bei Gegenwart von *Arachisöl* scheiden sich beim Erkalten Krystalle — Nadeln und Blättchen — ab, aus deren Menge auf diejenige des vorhandenen Arachisöls geschlossen werden kann. Bei reinem Arachisöl ist sie durchschnittlich 4,8 Proc. Die Ausscheidung ist ein Gemisch von *Arachinsäure*, $C_{20}H_{40}O_2$, und *Lignocerinsäure*, $C_{24}H_{48}O_2$, welches zwischen 74 und 75,5° schmilzt. Baumwollsamenöl giebt unter denselben Bedingungen ebenfalls eine Ausscheidung, welche aber amorph und undurchsichtig ist. *Fa.*

G. Morpurgo. Neue Reactionen zur Entdeckung des Baumwollsamenöls in Oelgemischen [1]. — Verfasser berichtete über die Verfahren von A. Cavalli [2] und von Tortelli und Ruggeri [3] und bemerkt, dafs bei dem letzteren Verfahren die vorgeschriebene umständliche Reinigung des käuflichen Alkohols nicht nothwendig ist, wenn man den sogenannten Alcool pasteurisé verwendet. *Wt.*

A. Goldberg und C. Huggenberg. Ueber das Verhalten von Baumöl bezw. Olivenöl, sowie von Gemischen solcher mit einigen anderen fetten Oelen in der Kälte und Veränderungen derselben bei andauernder Belichtung [4]. — Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung [5], wonach ein Zusatz von Baumwollsamenöl die Schmelzdauer des in einer Kältemischung erstarrten Olivenöls wesentlich herabsetzt, wurden eine Reihe von Versuchen mit lange gelagerten und gebleichten Oelen bezw. Oelgemischen angestellt. Es zeigte sich, dafs die Schmelzzeiten durch das Lagern nicht beeinflufst, dagegen durch längere Belichtung abgekürzt werden. *Fa.*

W. Fahrion. Ueber oxydirtes Cottonöl und eine allgemeine Methode zur Analyse oxydirter Oele [6]. — Um den Gehalt an unverseifbaren Substanzen bei der Oxydation von Cottonöl und die etwaige Zunahme desselben festzustellen, hat Verfasser im An-

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. Hyg., Waarenkunde 12, 119; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1208. — [2]) JB. f. 1897, S. 1363. — [3]) L'Orosi 21, 37—47; vgl. die vorangehenden Referate. — [4]) Chemikerzeit. 22, 991—993. — [5]) Vgl. Goldberg, JB. f. 1897, S. 1318. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 781—785.

schlufs an frühere Untersuchungen[1]) zwei gröfsere, sorgfältig entfettete Stücke Sämischleder nach dem Trocknen mit einer nicht zu grofsen Menge Cottonöl möglichst gleichmäfsig getränkt und an der Luft aufgehängt. Das eine wurde nach acht, das andere nach zwölf Tagen in kleine Stücke zerschnitten, diese mit kaltem Petroläther ausgezogen, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei zwei Oxydationsproducte erhalten wurden. Die Constanten derselben waren:

	Cottonöl	Oxydirtes Cottonöl *A*	Oxydirtes Cottonöl *B*
Verseifungszahl	190,4	223,1	227,5
Unverseifbares . . . . . . Proc.	1,05	1,13	1,33
Oxyfettsäuren . . . . „	0,27	20,62	19,13

Die Erhöhung der Verseifungszahlen beruht auf der Bildung flüchtiger Fettsäuren als secundärer Oxydationsproducte. Aus den obigen Zahlen zu folgern, dafs bei der Oxydation des Cottonöles der Gehalt an unverseifbaren Substanzen zunimmt, und dafs die Oxydation nach dem achten Tage nicht mehr fortgeschritten ist, wäre aus dem Grunde falsch, weil mit der Oxydation auch die Unlöslichkeit des Productes in Petroläther zunimmt, und weil daher von einem gewissen Punkte an das Oxydationsproduct dem Sämischleder durch kalten Petroläther nicht mehr vollständig entzogen wird. Demgemäfs wurden die mit kaltem Petroläther erschöpften Lederstücke auch noch mit kaltem Aether behandelt. Leder *A* gab nur eine sehr geringe Menge eines dicken, gelben Oeles, Leder *B* eine beträchtliche Quantität eines gelben, fadenziehenden Syrups B_1, der in heifsem Alkohol vollkommen löslich war. Ueberhaupt nimmt nach Verfasser bei der Oxydation der Oele zunächst die Löslichkeit in Petroläther, dann die in Aether ab, während andererseits, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, die Löslichkeit in Alkohol zunimmt. Zur Bestimmung der Verseifungszahlen verfährt Verfasser folgendermafsen: 2 bis 3 g des oxydirten Oeles werden in einer Porcellanschale mit 10 ccm 8 proc. alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade verseift. Die Verseifung selbst geht im Allgemeinen bei den oxydirten Oelen bedeutend leichter vor sich als bei den unoxydirten Oelen. Nach vollständiger Verjagung des Alkohols wird die Seife in heifsem Wasser gelöst, die Lösung in einem Scheidetrichter mit

[1]) Chemikerzeit. 17, 1453, 1849; JB. f. 1893, S. 719.

HCl zersetzt, nach dem Erkalten mit 25 ccm Petroläther durchgeschüttelt und längere Zeit, am besten über Nacht, stehen gelassen, bis beide Schichten völlig klar sind. Die nicht flüchtigen Fettsäuren befinden sich nunmehr vollständig in der Petrolätherschicht, die abgezogen wird, wobei die Oxyfettsäuren in Form einer zähen, klebrigen oder klumpigen, in manchen Fällen auch flockigen, pulverigen Masse im Scheidetrichter zurückbleiben und mit Petroläther gewaschen werden. Bei gröfseren Mengen derselben werden sie nochmals in verdünnter wässeriger Natronlauge gelöst und ein zweites Mal mit HCl zersetzt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der vereinigten Petrolätherextractionen hinterbleiben als Rückstand die unoxydirten Fettsäuren und die unverseifbaren Substanzen, die getrocknet und gewogen werden (1). Das Gemisch wird, in 25 ccm 90- bis 95 proc., völlig neutralem Alkohol gelöst, mit $^1/_2$-Normallauge und Phenolphtaleïn bis zur definitiven Rothfärbung titrirt. Der Verbrauch wird in Milligrammen KOH auf 1 g des angewendeten Oeles berechnet. Die so erhaltene Zahl, „innere Verseifungszahl“ genannt, giebt an, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der in 1 g Oel enthaltenen, nicht flüchtigen und nicht oxydirten Fettsäuren nöthig sind. Durch völlige Extraction der neutralen, alkoholischen Seifenlösung mit Petroläther, Waschen der Auszüge mit Alkohol und Eindampfen derselben erhält man das Unverseifbare (2) und als Differenz (1 — 2) den Gehalt an nicht flüchtigen Fettsäuren, deren Molekulargewicht leicht aus der inneren Verseifungszahl ermittelt werden kann. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Oxyfettsäuren werden in heifsem Alkohol gelöst, der Verdunstungsrückstand bis zum constanten Gewicht getrocknet, verascht und die Differenz als Oxyfettsäuren (3) in Rechnung genommen. Die Summe (1 + 3) ergiebt die Hehner'sche Zahl:

	Cottonöl	*A*	*B*	*B*₁
Jodzahl	108,8	55,4	46,3	29,1
Säurezahl	2,2	13,3	13,8	33,4
Gesammtverseifungszahl	190,4	223,1	227,5	271,3
Innere Verseifungszahl	186,9	128,8	128,9	74,4
Hehner'sche Zahl	94,22	85,34	83,62	74,20
Unverseifbares . . . . . . Proc.	1,10	1,11	1,28	0,72
Oxyfettsäuren . . . . „	0,27	20,70	19,43	37,72
Nicht flüchtige Fettsäuren . „	92,85	63,50	62,91	35,76
Molekulargewicht derselben	278,1	276,2	237,2	269,1
Schmelzpunkt	35 bis 36°	45 bis 46°	46°	51°

Die vorstehende Tabelle, betreffend das Verhalten des Cottonöles und seiner drei Oxydationsproducte, zeigt, dafs einmal die Jodzahl bei der Oxydation allmählich abnimmt, indem die freien Valenzen der Linolsäuremoleküle theilweise durch Sauerstoffatome gesättigt werden, dafs andererseits die Säurezahl in Folge theilweiser Oxydation des Glycerins ansteigt, ebenso die Gesammtverseifungszahl durch Bildung flüchtiger Fettäuren, wie es sich aus der stark abnehmenden Hehner'schen Zahl ergiebt. Im Zusammenhang hiermit, sowie mit dem steigenden Gehalte an Oxyfettsäuren mufs naturgemäfs auch die innere Verseifungszahl abnehmen. Schon Cottonöl selbst enthält eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren, welch letztere auch bei der Oxydation des Oeles mit $KMnO_4$ entstehen. Unter den vom Verfasser innegehaltenen Bedingungen bleiben bei der Oxydation der Fette und Oele die unverseifbaren Substanzen völlig intact, und es entstehen keine neuen derartigen Substanzen. — Im Gegensatz zu den in Aether nur theilweise löslichen Oxyfettsäuren der Thrane sind die der vorliegenden oxydirten Cottonöle in Aether vollständig löslich. Die Angaben der Tabelle über Molekulargewicht und Schmelzpunkt der Fettsäuren beziehen sich sämmtlich auf die vom Unverseifbaren befreiten Fettsäuren. Dafs bei der Oxydation das Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren sinkt, dagegen ihr Schmelzpunkt steigt, ist natürlich, indem dieselben immer ärmer an der flüssigen Linolsäure, dagegen reicher an der bei 62° schmelzenden Palmitinsäure werden. Auch ist aus den Zahlen der vorletzten Reihe wohl zu schliefsen, dafs nicht etwa bei der Oxydation auch in Petroläther lösliche Oxyfettsäuren entstehen. — Die oben beschriebene Untersuchungsmethode läfst sich z. B. zum Beobachten des Trockenprocesses beim Leinöl oder Firnifs verwenden, ferner auch bei unoxydirten Oelen und Fetten, besonders in Combination mit der Bestimmung der Gesammtverseifungszahl, um sämmtliche sieben in nachstehender Tabelle angegebenen Constanten mit einer und derselben Substanzmenge festzustellen.

	Rindstalg	Olivenöl	Butterfett
Gesammtverseifungszahl	193,9	188,4	225,9
Innere Verseifungszahl	193,8	188,1	185,2
Hehner'sche Zahl	95,58	95,25	87,6
Unverseifbares . . . . . . Proc.	0,11	0,98	0,24
Oxyfettsäuren . . . . „	0,13	0,18	0,14
Nicht flüchtige Fettsäuren . „	95,34	94,07	87,22
Molekulargewicht	275,0	280,1	263,7

Aus der Differenz zwischen den beiden Verseifungszahlen läfst sich beim Butterfett (40,7) leicht die Reichert-Meifsl'sche Zahl 36,3 (für 5 g Butterfett) berechnen. Diese Methode läfst sich nach Verfasser für die Zwecke der praktischen Butterprüfung noch wesentlich vereinfachen, auch gestattet sie leicht, annähernd *Wollfett* in Fettgemischen zu bestimmen. — Da ferner die oxydirten Oele gewissermafsen einen Uebergang von den fetten Fetten zu den Harzen bilden, hat Verfasser das Kolophonium auf seine Löslichkeit in Petroläther untersucht. Bei der vollständigen Erschöpfung der sehr fein pulverisirten Masse mit kaltem Petroläther hinterblieb ein Rückstand in Form leichter Flocken, dessen Menge bei vier verschiedenen Kolophoniumsorten 0,1, 1,5, 4,1, 20,1 Proc. betrug. Lufttrocken bildet die Substanz ein leichtes, amorphes Pulver von schwach grünlichgelber Farbe, das in siedendem Petroläther unlöslich ist, aber durch energische Behandlung mit Alkalien theilweise darin löslich wird. Die alkoholische Lösung derselben ist viel intensiver gefärbt als die des Kolophoniums selbst, dagegen sind beide im geschmolzenen Zustande kaum zu unterscheiden. Die Verschiedenheit der beiden Körper beweisen aber auch die nachstehenden Constanten:

	Verseifungszahl	Jodzahl
Kolophonium	174,7	111,1
In Petroläther unlöslicher Antheil	162,7	47,5

Rh.

H. Rocques. Ueber den Charakter von Cacaobutter[1]. — Die Jodzahlen von *Cacaofett* sind bisher meist zu 35 bis 36 gefunden worden (Minimum 32,0, Maximum 41,7, in einem italienischen Werke sogar 51). Der Brechungsindex beträgt nach der Untersuchung von etwa 40 verschiedenen Arten von Cacaobohnen seitens Strohl's bei 40° 1,4565 bis 1,4578 = 46 und 47,8° des Zeifs'schen Butterrefractometers. Im Allgemeinen wird einer niedrigen Jodzahl auch ein kleiner Brechungsindex entsprechen und umgekehrt. Der Schmelzpunkt der Cacaobutter ist zweckmäfsig stets erst einige Zeit nach dem Festwerden des Productes zu bestimmen; so verwendet man z. B. die aus Chokolade gewonnene Cacaobutter erst nach dreitägigem Stehen, von der Beendigung der Extraction und des Trocknens ab gerechnet, zu der Schmelzpunktsbestimmung. — In der *Discussion* hält l'Hôte den Nach-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 116.

weis von Verfälschungen der Cacaobutter durch Untersuchung der in derselben enthaltenen Oele für möglich, während Py unter Hinweis auf ein Werk von Zipperer nur bei ungeschickten Fälschungen glaubt, auf diesem Wege Verfälschungen erkennen zu können. *Rh.*

G. N. Organoff. Ueber das Ranzigwerden des Cacaoöles[1]). — Verfasser untersuchte das *Cacaoöl* der Firma van Houten. Die Bestimmung der Jodzahl, Säurezahl und Verseifungszahl ergab auf 1 g Oel 34,6 mg Jod und 1,86 g resp. 196,2 mg KOH. Der Schmelzpunkt der im Oel enthaltenen Fettsäuren war 49 bis 53°. Da das Cacaoöl die Fähigkeit hat, sich lange zu erhalten, so untersuchte Verfasser die Wirkung eines alkoholischen Auszuges aus demselben auf Mandelöl und Schweinetalg. Das Cacaoöl wurde mit ungefähr 50proc. Alkohol ausgezogen und der Auszug abdestillirt. Das farblose, stark nach Cacao riechende Destillat wurde mit 4 Thln. Wasser versetzt und je 300 g Talg und Mandelöl durch einstündiges Schütteln mit 1200 ccm des Auszugs behandelt, der letztere abfiltrirt und das bearbeitete Oel resp. der Talg im Exsiccator getrocknet. Nach dreimonatlichem Stehenlassen bei Luft- und Lichtzutritt erhielt Verfasser folgende Resultate: In der bearbeiteten Portion Talg stieg die Säurezahl um weniger als das Doppelte, in der unbearbeiteten um mehr als das Dreifache. Auch die übrigen Zahlen zeigten entsprechende Veränderungen. Die Wirkung auf das Mandelöl war bedeutend schwächer. Es gelang dem Verfasser nicht, den Stoff selbst, welcher das Ranzigwerden verhindert, aus dem Auszuge rein auszuscheiden. Durch Eindampfen des alkoholischen Auszuges und weitere Bearbeitung gelang die Darstellung eines weißen, krystallinischen Pulvers, welches nach der Murexidreaction als Theobromin, welches in den Cacaosamen immer enthalten ist, erkannt wurde. — Im zweiten Theile seiner Untersuchung bestimmt Verfasser die Oxysäuren und die flüchtigen Fettsäuren in dem durch Alkohol behandelten Cacaoöl, dessen erste Probe ein halbes Jahr, eine zweite anderthalb Jahre an der Luft gestanden hatte. Die Bestimmung der Oxysäuren nach Benedict und Ulzer[2]) ergab die Acetylsäurezahl = 197,5, die Acetylzahl = 0, d. h. völlige Abwesenheit von Oxysäuren. Die flüchtigen Fettsäuren wurden nach Reichert-Meißl bestimmt; die Reichert'sche Zahl betrug für frisches Cacaoöl 0,11, für das nach sechsmonatlichem Stehen 0,2; nach 18monatlichem Stehen 0,4.

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 20, 155—157, 197—200, 215—217, 225—227, 242—244, 255—257. — [2]) Monatsh. Chem. 8, 40; JB. f. 1887, S. 2441.

Unter den flüchtigen Fettsäuren wurden Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure gefunden. *Tit.*

D. Kryloff. Ueber die Zusammensetzung des fetten Oeles aus Cedernüssen [1]). — Das Oel ist eine dicke, strohgelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9326 bei 0°. Bei —20° wird es sehr dickflüssig. Die Elaïdinprobe ergab geringen Oleïngehalt. Die Jodzahl beträgt 150, die Reichert-Meifsl'sche Zahl 2,0, die Hehner'sche Zahl 93,33, der Verseifungscoëfficient 191,8, der Säurecoëfficient 1,09. Die aus dem Oel ausgeschiedenen Säuren gaben beim Stehen einen Niederschlag, der als Palmitinsäure erkannt wurde. Das Filtrat wurde nach Saytzeff [2]) mit Permanganat behandelt und daraus die Tetraoxystearinsäure, die auch im Leinöl enthalten ist, und die Dioxystearinsäure isolirt. Nach der Menge der ungesättigten Säuren und der Leinölsäure mufs das Cedernufsöl in der Reihe der trocknenden Oele dem Leinöl gleichgestellt werden. *Tit.*

Jules Jean. Studie über den chinesischen Talg pflanzlichen Ursprungs [3]). — Der chinesische, aus den Samen von *Stillingia sebifera* gewonnene Talg wird zuweilen den zur Seifenfabrikation u. s. w. benutzten Talgen zugesetzt, und auf seine Gegenwart führen die Fabrikanten Mifsstände bei der Fabrikation zurück, z. B. die unzureichende, durch Druck erfolgende Trennung der Fettsäuren von der sauren Flüssigkeit. Die Constanten des chinesischen Talgs sind:

Specifisches Gewicht bei 50°	915,8 bis 916
Brechungsindex am Oelrefractometer	— 23°
Flüchtige Säuren	1,21 Proc.
Jodzahl	38,3
Schmelzpunkt	53,2°
Schmelzpunkt der Fettsäuren	56,8°
Titer der Fettsäuren	56,4

Die Wasserbestimmung im chinesischen Talg ist nur im CO_2-Strome bei etwa 105° möglich, der Glyceringehalt liefs sich nach dem Benedikt-Zsigmondy'schen Verfahren nicht einwandsfrei ermitteln. *Rh.*

Javillier. Notiz über das Crotonöl [4]). — Drei Oele: a) ein bernsteinfarbenes, durch Pressen gewonnen (Ausbeute 12,5 Proc.), b) ein blondes, durch Extraction mit Aether vom spec. Gew. 0,758 bereitet (38 Proc.) und c) ein fast schwarzes, durch doppelte

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 924—926. — [2]) Daselbst 17, 419; JB. f. 1885, S. 1444. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 249—250; vgl. JB. f. 1897, S. 1367. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 524—527.

Digestion mit 95 proc. Alkohol bei 75° gewonnen (12 Proc.), ergaben folgendes Verhalten: 1. *Löslichkeit in Alkohol.* Im Gegensatz zu Oel c) mischen sich die Oele a) und b) mit weniger als 1 Volumen absolutem Alkohol; bei gleichem Volumen Alkohol beginnt schon eine Trübung, die bei weiterem Zusatz von Alkohol zu einer deutlichen Trennung in zwei Schichten führt. Beim Erhitzen von 1 Vol. Oel mit 2 Vol. absolutem Alkohol im Wasserbade erhält man bei 75° eine vollständige Lösung; unterhalb dieser Temperatur scheidet sich das Oel ab, und bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die abgeschiedene Oelschicht etwa acht Zehntel des Anfangsvolumens ein. — 2. *Erstarrungspunkt.* Die Oele a) und b) erstarren bei — 7°, Oel c) bei — 8°, aber sie beginnen schon etwa bei 0° sich zu verdicken. — 3. *Chemische Constanten.* Dieselben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Oele	Jodzahl	Verseifungszahl	Säurezahl
a)	109	192,9	27,3
b)	108	194,5	30,9
c)	91,2	260,6	60,1
Handelsproduct . . .	102	205,6	—

Die Verseifungszahlen sind nur annähernd genau, da wegen der dunklen Farbe der Seifenlösung der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns nur schwer zu erkennen war. *Rh.*

Otto Klein. Ueber das Curcasöl [1]). — Das durch heifse Pressung aus den Samen von Jatropha Curcas gewonnene Oel (auch *Purgirnufs-* und *Purgueiraöl* genannt) dient als Schmieröl, zur Beleuchtung und zur Kerzen- und Seifenfabrikation. Bei der Untersuchung von vier selbstgewonnenen und einer dem Handel entnommenen Proben wurde Folgendes gefunden. Das Oel ist gelblich gefärbt mit einem röthlichen Stich, besitzt einen specifischen Geruch und wirkt stark abführend. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 0,9199 und 0,9210, der Brechungsexponent bei 25° liegt zwischen 1,4681 und 1,4689. Jodzahl 107,9 bis 110,4, Verseifungszahl 197 bis 203,6. Die Acetylzahl, nach dem Verfahren von Lewkowitsch bestimmt, wurde bei geprefstem Oel zu 17,6, bei extrahirtem Oel zu 25,3 gefunden. Der Schmelzpunkt der festen Säuren lag bei 29,5 und 30,5°, der Erstarrungspunkt

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1012—1015.

bei 25,7 und 26,5°. Alkohol löst 24,1 Proc. des Oeles; in Eisessig ist es nur in der Wärme löslich. Die Viscosität wurde im Engler'schen Apparate bei 20° zu 9,45 ermittelt. Der Gehalt an Phytosterin, nach der Bömer'schen Methode bestimmt, betrug 0,58 Proc. Die Krystalle waren sehr schön ausgebildet und schmolzen bei 133° (uncorrigirt). Als Verfälschungsmittel des Olivenöles, wie dies angegeben wird, kann das Oel kaum gebraucht werden, da es sich durch seinen Geruch schon bei einem Zusatz von 10 Proc. verräth. Charakteristische Reactionen des Oeles konnten nicht aufgefunden werden. Das *Curcasöl* setzt sich aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin-, Oel- und Linolsäure zusammen. Vielleicht enthält es auch kleine Mengen Myristinsäureglycerid. Die Glyceride der Ricinölsäure, der Linolen- und Isolinolensäure konnten nicht nachgewiesen werden. *Smdt.*

L. Archbutt. Die Constanten des Curcasöles [1]). — Verfasser untersuchte *Curcasöl* von unzweifelhafter Herkunft und fand eine niedrigere Verseifungszahl (192,6), als in der Literatur angegeben (230,5 und 210,2), sowie eine höhere Hehner'sche Zahl (95,2) als die bisherige (87,9). *Kühn.*

Blarez. Nachweis von Arachisöl in Olivenöl [2]). — Man verseift 1 ccm des zu untersuchenden Oeles durch 20 Minuten langes Kochen mit 15 ccm 5 proc. alkoholischer Kalilauge. Reines *Erdnufsöl* liefert hierbei nach dem Abkühlen eine feste Seife, während reines *Olivenöl* vollständig flüssig bleibt. Gemische von beiden Oelen geben bei dem Verseifen mehr oder minder grofse Mengen eines festen, krystallinischen Niederschlages. Derselbe beträgt bei einem Gehalt von 50 Proc. Erdnufsöl im Olivenöl nach 24 Stunden etwa vier Fünftel des Gesammtvolumens, bei 25 Proc. etwa zwei Fünftel und bei 10 Proc. etwa ein Fünftel. Zusätze unter 5 Proc. geben nach drei bis vier Tagen geringe, krystallinische Abscheidungen, welche jedoch bei einer Temperatur über 10° flüssig bleiben. *Wt.*

Ferdinand Jean. Bestimmung des Erdnufsöles in Gemischen mit anderen Oelen [3]). — Empfindlicher als die Methode von Renard ist folgendes Verfahren, das an die Reactionen von Girard und Blarez anknüpft: 10 g Oel werden verseift; nach dem Erhitzen auf 110° wird Kali hinzugefügt, geschüttelt und wieder erhitzt. Nach Zusatz von 100 ccm von mit arachinsaurem Kalium

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1009—1010. — [2]) Pharm. Centr.-H. 39, 32; Ref. Chem. Centr. 69, I, 477—478. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 3, 220—221; J. Pharm. Chim. [6] 8, 131—134.

gesättigtem 36proc. Alkohol erhitzt man am Rückflufskühler bis zur vollständigen Auflösung der Seife. Nach 12stündigem Stehen an einem kühlen Orte bringt man die alkoholische Flüssigkeit auf ein Faltenfilter, trocknet und übergiefst sie von Neuem mit 100 ccm Alkohol, der mit arachinsaurem Kalium gesättigt ist. Nach erneutem Erhitzen und Wiederabkühlen fügt man 50 ccm siedendes Wasser hinzu, das etwas Salzsäure enthält, nimmt die in Freiheit gesetzte Arachinsäure mit Petroläther auf und bestimmt ihr Gewicht (Schmelzpunkt der Arachinsäure 71 bis 72°). Da das zu Speisezwecken benutzte Arachisöl durchschnittlich 55 Proc. Arachinsäure enthält, kann man aus ihrer Menge leicht den Gehalt eines Oelgemisches an Arachisöl berechnen. *Rh.*

L. Archbutt. Ueber die Arachinsäure und Lignocerinsäure des Erdnufsöles und ihre Bestimmung [1]). — Das *Erdnufsöl* enthält aufser Arachinsäure auch Lignocerinsäure. Das Molekulargewicht der nach dem Verfahren von Renard abgeschiedenen Fettsäuren wurde nach einmaliger Krystallisation (Schmelzpunkt 71 bis 72°) zu 353,6 und 354,6 gefunden, während reine Arachinsäure und reine Lignocerinsäure die Molekulargewichte 312,3 bezw. 368,4 besitzen. Durch wiederholte Umkrystallisation aus 90proc. Alkohol wurde schliefslich fast reine Lignocerinsäure erhalten. Die bei dem Umkrystallisiren in dem Alkohol verbleibenden Antheile der beiden Säuren sind gröfser, als sie von Renard angegeben worden sind, und um so gröfser, je höher das Gesammtgewicht der erhaltenen Fettsäuren ist. Die anzubringende Correctur beträgt (auf 100 ccm 30proc. Alkohol berechnet) bei 0,1 g Fettsäuregemisch + 0,039 g und bei 0,9 g und mehr Fettsäuregemisch + 0,081 g bei 17,5°. Zur Isolirung der Arachinsäure und der Lignocerinsäure ist es zweckmäfsiger, die Bleisalze aus der alkoholischen Lösung der *freien* Fettsäuren mit Bleiacetat zu fällen, anstatt, wie bisher, aus der neutralen Kaliseifenlösung; und zwar genügt 1 g Bleiacetat (5 ccm einer 20proc. Lösung) für das aus 10 g Erdnufsöl durch Verseifung erhaltene und in 50 ccm Alkohol von 90 Vol.-Proc. gelöste Fettsäuregemisch. Die aus den Bleisalzen mittelst Salzsäure und Aether isolirten Fettsäuren werden aus 50 ccm Alkohol (90 Proc.) umkrystallisirt. *Kühn.*

J. H. B. Jenkins. Japanisches Holzöl [2]). — Das *japanische Holzöl* [3]) (*chinesisches Holzöl*, *Tungöl*) wird aus den Nüssen des Holzölbaumes in China und Japan gewonnen. Frisch bereitet,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1124—1127. — [2]) Analyst 23, 113—116. — [3]) Vgl. auch JB. f. 1897, S. 1364.

zeigt es giftige Eigenschaften, und in der Medicin findet es in Folge seiner purgirenden und emetischen Eigenschaften im Mutterlande ausgedehnte Anwendung; auch wird es dort zu gewerblichen Zwecken in grofsen Mengen benutzt. Es zeichnet sich durch grofse Viscosität, hohe Dichte und durch starke Trockenfähigkeit aus. Die Analysen zweier verschiedener Proben des Oeles (die ältere Probe wurde vor Jahresfrist untersucht) sind nachfolgend nebeneinandergestellt:

	Jetzige Probe	Aeltere Probe
Specifisches Gewicht bei 15,5°	0,9343	0,9355
Unlösliche Fettsäuren	96,0 Proc.	96,4 Proc.
Unverseifbares	0,63 „	0,44 „
Glycerin	10,6 „	10,4 „
Freie Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet	1,83 „	3,84 „
Viscosität bei 15,5° (Wasser 28 Secunden)	858 Sec.	1433 Sec.
Erstarrungspunkt	unter — 17°	unter — 1[illegible]
Jodzahl (Hübl)	149,7	165,[illegible]
Verseifungszahl	192	194
Specifische Temperaturerhöhung Maumené	298	330
Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren	30 bis 31°	37°
Jodzahl der unlöslichen Fettsäuren	144,1	150,[illegible]

Bei Ausführung der Maumené'schen Probe wurde das Oel, da es in reinem Zustande, mit Schwefelsäure vermischt, fest wird, mit der vierfachen Menge Olivenöl verdünnt und die hierbei nothwendig werdende Correctur in Rechnung gezogen. Bei der Be[illegible]schen Probe blieb das neue Oel fast unverändert, während das früher untersuchte Oel eine dunkelrothbraune Färbung annahm. Die Halphen'sche Reaction dagegen blieb bei beiden Oelproben [illegible]. Unter Luftabschlufs auf 200 bis 250° erhitzt, polymerisirt sich das neue Oel zu einer zähen, elastischen Masse, während die ältere Probe hierbei trocken und fest wurde. Wegen seiner [illegible] trocknenden Eigenschaften und wegen seiner hohen Jodzahl ähnelt das japanische Holzöl dem Leinöl. Die in ihm enthaltene ungesättigte Säure kann jedoch keine Linolensäure sein, da es, im Gegensatz zum Leinöl, kein unlösliches Hexabromid bildet. [illegible]

Rowland Williams. Japanisches Holzöl[1]). — Verfasser giebt eine Reihe von Analysen verschiedener Proben des [illegible] in tabellarischer Uebersicht. Die Zahlen weichen von den [illegible] Jenkins[2]) gegebenen Werthen nur unerheblich ab. Kü[illegible]

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 304—305. — [2]) Vgl. das vorangehende [illegible]

Alfred Zucker. Chinesisches und japanisches Holzöl [Woodoil] [1]). — Das aus den Fruchtkernen des Oelfirnifsbaumes Aleuritis cordata und Elaeococca vernicia durch Auspressen gewonnene, als Kanton- oder Hankowöl importirte, für die Lackfabrikation sehr wichtige Oel vom spec. Gew. 0,937 ist dem Ricinusöl ähnlich. Seine Fettsäuren schmelzen bei 43,8° und erstarren bei 31,4°. Die Verseifungszahl des Oeles beträgt 197, seine Jodzahl 163, sein freier Säuregehalt, als Oelsäure berechnet, 2,06 Proc., seine Viscosität 38. Das Oel wird vielfach verfälscht, und es werden einige Reactionen zur Entdeckung von Verfälschungen mitgetheilt. *Gthr.*

H. Becker. Mittheilungen über Illipéstalg [2]). — Illipésnüsse werden seit etwa 20 Jahren besonders in Holländisch-Indien ausgeprefst. Der durch grofsen Stearingehalt ausgezeichnete *Illipéstalg* von Pontiarak wird hauptsächlich dem Palmkernöl bei der Kerzenfabrikation beigefügt. Ein guter Talg ist hellgelb, von fester, krystallinischer Beschaffenheit und angenehm aromatischem, an Nüsse erinnernden Geschmack, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther, sowie in heifsem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Die Constanten sind:

Spec. Gew. bei 100°	0,8854
Schmelzpunkt des Fettes	35,5 bis 36,5°
Schmelzpunkt der Fettsäuren	54,5 bis 55,5°
Erstarrungspunkt des Fettes	24,6°
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	52,5°
Unverseifbares	0,397 Proc.
Verseifungszahl des Fettes	194,04
Verseifungszahl der Fettsäuren	206,0
Jodzahl des Fettes	29,9
Jodzahl der Fettsäuren	31,6
Reichert-Meifsl'sche Zahl	1,2
Freie Oelsäure	17,2 Proc.

Rh.

Arthur W. Crossley und Henry R. Le Sueur. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften einiger efsbarer indischer Oele [3]). — Die Verfasser untersuchten eine Reihe indischer efsbarer Oele zum Vergleich mit ähnlichen Oelen anderer Länder. Bezüglich der Ergebnisse wird auf das Original verwiesen, worin die physikalischen und chemischen Constanten in Tabellen zusammengestellt sind. Eine interessante Beobachtung verdient Erwähnung,

[1]) Pharm. Zeitg. 43, 628. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 545—547; Ref. Chem. Centr. 69, I, 129. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 989—994.

nämlich die Beziehung zwischen der Jodzahl und der Viscosität; beide stehen in umgekehrtem Verhältnifs zu einander. Eine Erklärung hierfür finden die Verfasser in der Thatsache, dafs die Jodzahl mit der Menge der ungesättigten Fettsäuren steigt, und dafs letztere geringe Neigung zum Festwerden haben; diese Neigung mufs die Viscosität herabdrücken. *Kühn.*

Heinrich Poda. Zur Untersuchung des Kürbiskernöles und seiner Verfälschungen [1]). — Das zu den trocknenden Oelen gehörende *Kürbiskernöl (Oleum Cucurbitae)* wird in Oesterreich und Ungarn vielfach als Speiseöl verwendet und steht im Preise dem Olivenöl am nächsten; es wird deshalb vielfach gefälscht. Um die chemischen Constanten zu ermitteln, wurden geschälte Kürbissamen zunächst kalt geprefst; der Rückstand wurde bis zur braunrothen Farbe geröstet und nochmals heifs ausgeprefst. Das letztere Verfahren ist bei der Herstellung im Grofsen üblich. Beide Oele zeigen eine grünliche Farbe mit rother Fluorescenz und unterscheiden sich nur unerheblich, indem bei dem heifs geprefsten die Refractometerzahl etwas höher, die Jodzahl etwas niedriger liegt. Auf Grund der Untersuchung dieser und zehn anderer sicher reiner Kürbiskernöle werden folgende Grenzwerthe aufgestellt: Spec. Gew. 0,923 bis 0,925, Jodzahl 122,76 bis 130,68, Verseifungszahl 188,36 bis 190,17, Refractometerzahl (25°) 70,0 bis 72,5. Schmelzpunkt der Fettsäuren: Anfang 26,5 bis 28,5, Ende 28,4 bis 29,8. Als Verfälschungen kommen in Betracht Leinöl, Rüböl, Baumwollensamen- und Sesamöl. Da das Kürbisöl die Bechi'sche und die Baudouin'sche Reaction nicht giebt, können diese letzteren auch zur Erkennung von Fälschungen herangezogen werden. *Smdt.*

Rowland Williams. Der Gehalt an unverseifbarer Substanz in gekochtem Leinöl [2]). — Verfasser fand in sieben verschiedenen Proben gekochten Leinöls 1,27 bis 2,34 Proc. unverseifter Substanz; ein höherer Gehalt deutet auf Verfälschung mit Mineralöl. *Kühn.*

Rowland Williams. Ueber den Sauerstoffgehalt des Leinsamenöles vor und nach der Oxydation [3]). — Verfasser giebt die Resultate der Elementaranalysen verschiedener Leinsamenölproben in rohem Zustande und in dem Zustande nach dem Erhitzen und Oxydiren. Der Sauerstoffprocentgehalt ist aus der Differenz berechnet.

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 625—628. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 305. — [3]) Analyst 23, 253—254.

	Rohöl		Gek. Oel	Fest gewordenes Oel						
C . .	75,03	75,40	74,66	74,32	69,74	69,52	64,74	65,40	68,64	64,38
H . .	10,78	10,64	10,38	10,04	9,57	9,49	9,01	9,00	9,24	9,01
O . .	14,19	13,96	14,96	15,64	20,69	20,99	26,25	25,60	22,12	26,61

Kühn.

Walther Lippert. Zur Ermittelung der von trocknenden Oelen und Firnissen absorbirten Sauerstoffmenge [1]). — Die trocknenden Oele nehmen aus der Luft Sauerstoff auf; diese Gewichtsvermehrung sollte nach Vorschlägen, die von verschiedenen Untersuchern gemacht wurden, als quantitatives Mafs für das Trockenvermögen der Oele benutzt werden. Die Ergebnisse waren ungenau, einmal, weil das Oel in zu dicker Schicht angewandt wurde, dann aber auch, weil die trocknenden Oele sich an der Oberfläche bald mit einer Haut von Oxylinoleïn überziehen, die das weitere Eindringen von Sauerstoff verhindert. Verfasser hat die Versuche wiederholt, indem er auf Blechtafeln Firnisse und Oele in äufserst dünner Schicht auftrug (0,1 g auf 100 qcm). Die Tafeln wurden dann gewogen und unter einem mit Ventilationslöchern versehenen Glaskasten bei möglichst gleicher Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Die Versuche wurden mit *Leinöl*, *chinesischem Holzöl*, sogenanntem *Standöl*, sowie mit Blei- und Manganfirnissen angestellt. Bei dem Leinöl wuchs die Gewichtszunahme in den drei ersten Tagen allmählich, am vierten Tage war sie besonders stark; am siebenten Tage war das Oel trocken. Vom achten Tage an schwankten die Wägungen. Das Standöl nahm gleichfalls grofse Mengen Sauerstoff auf, trotzdem dies wegen der bei der Herstellung stattfindenden Polymerisation eigentlich nicht zu erwarten war. Wahrscheinlich wird die Polymerisation durch den zutretenden Sauerstoff wieder gelöst. Holzöl verhielt sich ähnlich wie Leinöl. Bei den Firnissen war die Sauerstoffaufnahme hauptsächlich von der zugesetzten Siccativmenge abhängig. Gute Firnisse nehmen um etwa 12 bis 16 Proc. an Gewicht zu; solche mit geringeren Werthen sind unbrauchbar oder gefälscht. Mit dem Anwachsen der Harzölmenge geht die Sauerstoffzahl zurück; bei Kolophoniumzusatz hingegen ist sie bei der stärksten Verfälschung wieder höher. Die Methode ist brauchbar zu Vergleichszwecken. *Smdt.*

Richard Kifsling. Ueber die Gewichtsveränderungen der dem Einflusse der Luft ausgesetzten trocknenden Oele [2]). —

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 412—415, 431—434. — [2]) Daselbst, S. 1016—1018.

Proben von gekochtem Leinöl und von Mischungen dieses Oeles mit Mineralschmierölen verschiedener Viscosität wurden in flachen Glasschalen der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Die Schalen wurden sechs Tage hindurch täglich gewogen. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabellen zusammengestellt. Gegenüber einer von anderer Seite aufgestellten Behauptung hält der Verfasser daran fest, dafs die bei gekochtem Leinöl beobachteten Werthe vergleichbar sind. Bei den Versuchen mit Mischungen des Oeles mit Mineralöl verhielten sich die Gewichtszunahmen, wenn 10, 20 und 30 Theile Mineralöl zugesetzt waren, umgekehrt proportional dem Mineralölzusatz. Bei den Versuchen mit 50 Theile Mineralöl enthaltenden Mischungen sind die Zunahmen am gröfsten; sie übersteigen auch die Gewichtszunahmen des reinen Leinöles. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, dafs die Diffundirbarkeit des Sauerstoffs bei dieser Mischung, zu der ein dünnflüssiges Mineralöl verwendet wurde, am meisten begünstigt war. Bei einem 100 Theile eines dickflüssigen Oeles enthaltenden Gemisch war die Gewichtsvermehrung erheblich geringer. Der Flüssigkeitsgrad des zu oxydirenden Oeles ist von wesentlicher Bedeutung für das Ergebnifs des Versuches. *Smdt.*

Richard Kifsling. Ueber die Ermittelung der Oxydationsfähigkeit von Leinölfirnifs [gekochtem Leinöl] [1]. — Das vom Verfasser früher [2] angegebene Verfahren ist von Weger [3] besonders bei trocknenden Oelen für unzweckmäfsig erklärt worden. Verfasser wendet sich gegen die erhobenen Einwände; den Vorschlag Weger's, den Firnifs auf Tafeln zu streichen und die Gewichtszunahme der gefirnifsten Tafeln zu ermitteln, bezeichnet Verfasser als wenig aussichtsvoll. Denn gerade bei dieser Versuchsanordnung bildet sich naturgemäfs so schnell eine Haut, dafs die Sauerstoffaufnahme bezw. die absolute Gewichtszunahme allzu klein bleibt. Am zweckmäfsigsten erscheint es noch, Platinbleche von mindestens 100 qcm Oberfläche, die mittelst einer an einer Ecke befindlichen Oese am Waagebalken aufgehängt werden können, in das Leinöl einzutauchen und nach dem völligen Ablaufen des Oeles — den letzten an der der Oese gegenüber liegenden Ecke hängenden Tropfen streicht man ab — zu wägen und dann in bestimmten Zeitabständen die Gewichtszunahme zu ermitteln, doch ist die letztere allzu gering. — Bei gleicher Oberfläche und ver-

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 361—362. — [2] Daselbst 1891, S. 395; Chemikerzeit. 20, 34; JB. f. 1891, S. 2798; vgl. auch das vorangehende Referat. — [3] Chemikerzeit. 21, 415.

schiedener Schichtendicke der Oelproben sind die absoluten Werthe der Gewichtsveränderungen nach dem Eintritt eines annähernd gleichbleibenden Verhältnisses zwischen Abgabe flüchtiger Zersetzungsproducte und Aufnahme von Sauerstoff nicht erheblich verschieden, während die procentischen Verhältnifszahlen natürlich um so gröfsere Unterschiede zeigen, je mehr die Gewichtsmengen der Oele von einander differiren. Innerhalb gewisser Grenzen nach oben und nach unten hin ist die Schichtendicke bedeutungslos, so dafs das in Rede stehende, ja ziemlich primitive Untersuchungsverfahren für gewisse Zwecke brauchbar erscheint. *Rh.*

Max Weger. Ueber die Sauerstoffaufnahme trocknender Oele [1]. — Das Kifsling'sche Verfahren [2]) hat nach Verfasser weder technischen noch wissenschaftlichen Werth. Es ist wesentlich identisch mit dem Cloëz'schen Verfahren und als solches bereits von Mulder (Chemie der austrocknenden Oele, S. 127 und 128) zurückgewiesen worden. Das Kifsling'sche Verfahren gestattet nicht einmal vergleichende Versuche, da die Versuchsbedingungen nur kurze Zeit gleich bleiben. Denn sowie sich das Häutchen über dem einen der zu vergleichenden Oele zu bilden anfängt, wird bei fortwährend sich verringernder Oberfläche die Sauerstoffzufuhr nach und nach vollständig abgeschnitten, während sie bei dem anderen noch weiter geht. Vor der Häutchenbildung lassen sich aber Gewichtsbestimmungen wegen der höchst verschiedenen Trockenfähigkeit der Oele nicht vornehmen. Weit mehr entspricht es den Verhältnissen der Praxis, das betreffende Oel oder den Firnifs dünn auf Tafeln zu streichen, die Trockenzeit dieses Aufstriches zu ermitteln und eventuell diese Prüfung durch die Bestimmung der Gewichtszunahme zu ergänzen. Dabei entsteht ein homogenes Endproduct. Nach Kifsling jedoch ist die Versuchsanstellung von Weger fehlerhaft, weil die Gewichtsveränderungen wegen zu schneller Hautbildung allzu klein ausfallen. Nach Zurückweisung einiger Folgerungen von Kifsling zeigt Verfasser an Versuchsergebnissen mit Leinölfirnifs, Handelsfirnifs, Leinöl, Malerleinöl, Holzöl, Holzölfirnifs, Harzöl, Harzölfirnifs u. s. w., dafs das von ihm angewandte Verfahren der Ermittelung der Gewichtszunahme dem von A. Livache, welches dasselbe Princip der gröfstmöglichen Oberfläche vertritt, in den meisten Fällen vorzuziehen ist, und zwar deshalb, weil es den Verhältnissen der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 490—493, 507—510. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

Praxis vollkommen angepafst ist, und weil es ferner das Hinzuziehen eines fremden Körpers, wie metallisches Blei, überflüssig macht, dessen chemische Wirkung auf die Oele, besonders bei Verwendung eines so grofsen Ueberschusses, nicht genau bekannt ist. Das Blei wäre vielleicht durch einen anderen porösen, indifferenten Körper zu ersetzen, bezw. wäre in Fällen, in denen es gleichzeitig als Siccativ wirken soll, an seiner Stelle ein harmloserer Sauerstoffüberträger, z. B. irgend ein in der Kälte wirksames Blei- oder Mangan*salz* zu verwenden. *Rh.*

Richard Kifsling. Ueber die Sauerstoffaufnahme trocknender Oele [1]). — Eine Erwiderung des Verfassers auf die Ausführungen von Weger [2]). *Rh.*

Max Weger. Nochmals: Zur Sauerstoffaufnahme trocknender Oele [3]). — Polemik gegen Kifsling [4]). *Rh.*

Max Weger. Siccative und Firnisse [5]). — Die umfangreiche Arbeit enthält eine schätzenswerthe Zusammenstellung über die Beurtheilung und die gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden der Siccative und Firnisse unter besonderer Berücksichtigung früherer Arbeiten des Verfassers. *Gthr.*

Max Weger. Siccative und Firnisse [6]). — Die Arbeit behandelt den gleichen Gegenstand wie die voranstehende Arbeit desselben Verfassers. Als Anhang ist eine kurze Tabelle der wichtigsten im Handel befindlichen Trockenpräparate beigefügt. *Gthr.*

Max Weger. Ueber die Sauerstoffaufnahme der Oele und Harze [7]). — Der Verfasser studirt die Einwirkung von Lufttemperatur, Feuchtigkeit, Beleuchtung (Jahres- und Tageszeit) auf die Trocknungsdauer der Siccative und Firnisse verschiedenen Alters und teilt seine Ergebnisse auf einer gröfseren Zahl Tabellen mit. Für die Beurtheilung von Firnissen zieht Verfasser die Trocknungsversuche der experimentellen Feststellung der Gewichtszunahme durch Sauerstoffzunahme vor. *Gthr.*

L. de Koningh. Notiz über die Bestimmung von Harz und Harzöl im Leinöl [8]). — Man bestimmt Bromadditions- und -substitutionszahl in der Probe und in dem mit Petroläther der verseiften Probe entzogenen unverseifbaren Oel. Das Auftreten von

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 613—614. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 614—615. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 285—289, 301—304, 313—316. — [6]) Daselbst 5, 1—5. — [7]) Daselbst 5, 213—222, 236—250. — [8]) Chem. News 77, 287—288.

wenig Bromwasserstoff in der Probe ist auf das Vorhandensein von Harz und Harzöl zu deuten, wenn das unverseifbare Oel Brom nicht addirt, wohl aber durch Bromsubstitution viel Bromwasserstoff bildet [1]. *Gthr.*

O. Bach. Ueber Firnifs und Leinöl [2]. — Während *Leinöl* nach Schädler 1,1 Proc. Unverseifbares enthält, ermittelte Verfasser in einer *Firnifs*probe 6,25 Proc. Unverseifbares. Die Bestimmung des Unverseifbaren in verschiedenen Leinöl- und Firnifssorten ergab folgendes Resultat: Warm geschlagenes Leinöl enthielt 0,32 bis 0,92 Proc., kalt geschlagenes Leinöl 0,42 Proc., Extractöl 0,61 bis 0,90 Proc., neun Jahre altes baltisches Leinöl 0,88 Proc., gekochter Firnifs 0,43 bis 0,74 Proc., kalt bereiteter Firnifs 0,95 bis 1,71 Proc. und Standöl 1,0 Proc. Unverseifbares. Ein Leinöl mit 0,45 Proc. Unverseifbarem lieferte einen gekochten Firnifs mit 0,68 Proc. und einen mit 5 Proc. Manganresinat hergestellten Resinatfirnifs mit 1,71 Proc. Unverseifbarem. Da Resinatfirnisse nur 2 bis 3 Proc. Resinatzusatz erhalten, so werden auch diese nur mehr als 2 Proc. Unverseifbares enthalten, wenn sie unverfälscht sind. *Wt.*

A. Gawalowski. Ermittelung der Qualität trocknender Oele, Firnisse und Degrasfette [3]. — Zum Zwecke der vergleichenden Beurtheilung von Siccativfetten und Firnissen theilt der Verfasser eine für technische Zwecke geeignete Methode zur Bestimmung der Kohlensäure- und Sauerstoffaufnahmezahl mit, betreffs deren Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen sei. *Gthr.*

Julius Treumann. Ueber die Rostschutzmittel und ihre Werthbestimmung [4]. — Verfasser bespricht die Herstellung und Dauerhaftigkeit verschiedener als *Rostschutzmittel* dienender Schutzanstriche, wie die Ueberzüge aus Theer und dessen Destillationsproducten, sowie aus Theerpech und Asphalt, ferner die Schutzanstriche mit Oel, Mineralöl, Fett- und Seifenlösungen und die Farbenanstriche aus Oel- oder Lackfarben, Lackfirnissen, Dicköl u. s. w. Die Dauer eines tadellosen Firnifsüberzuges wird durchschnittlich auf sechs Jahre geschätzt, eine Verlängerung der Haltbarkeit wird durch neue Ueberzüge mit Firnifs erreicht. Firnisse, welche Metallseifen in gröfserer Menge enthalten, unterliegen der Zer-

---

[1]) Vgl. Mac Ilhiney, Amer. Chem. Soc. J. 16, 275; JB. f. 1894, S. 2566, 2597. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 168—170; Ref. Chem. Centr. 69, I, 808. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 9. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 625—634; Ref. Chem. Centr 69, I, 435—436; vgl. auch Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 529—542; Ref. Chem. Centr. 69, II, 946—947, sowie JB. f. 1897, S. 847.

setzung weit schneller als solche, die nur geringe Mengen von Metallseifen führen. Eine langsame, sich über viele Monate erstreckende Umwandlung der Hauptbestandtheile des Firnisses in Linoxyn bedingt in erster Linie den Gebrauchswerth des Firnisses. *Wt.*

A. J. Ferreira da Silva. Ueber die Olivenöle von Douro [Portugal][1]. — Die besten Sorten derselben verhalten sich gegenüber dem Baudouin'schen Reactiv wie die von *Algier* und *Tunis*[2], d. h. sie geben mit Zuckersalzsäure Rosafärbung. Zwei Proben a) aus quinta do Cachão und b) aus quinta do Castellinho zeigten folgende Constanten:

Spec. Gew. bei 15°	Thermisches Aräometer von Pinchon		Schwefelsäure-verseifung		Jodzahl	Freie Fett-säuren
	Aräometer	Thermomet.	absolut	relativ		
a) 0,917	22	21	36	87	83,3	0,99
b) 0,917	21	21	36	87	86,1	1,04

Die Oele waren goldgelbe, klare, fast geruchlose Flüssigkeiten von angenehmem Geschmack. Die aus ihnen abgeschiedenen entwässerten Fettsäuren ergaben *keine* Rothfärbung. Die von Milliau erhaltenen Resultate finden also volle Bestätigung. Mit dem Reagens von Toches (2 g Pyrogallol und 30 g HCl) geben diese Oele und auch die daraus bereiteten Fettsäuren keine Rothfärbung, so dafs dieses Reactiv anscheinend eher als das Baudouin'sche zum Nachweis von Sesamöl im Olivenöl dienen kann. Jedenfalls sind die Farbenreactionen möglichst immer durch die Bestimmung der Constanten zu controliren. *Rh.*

Otto Klein. Beitrag zur Kenntnifs des Olivenkernöles[3]. — In der Literatur wird das Olivenkernöl als ein dunkelgrünbraunes Oel von scharfem und bitterem Geschmack beschrieben, das sich durch einen hohen Gehalt an freien Säuren auszeichnet; dem Olivenöl beigemischt, soll es dieses dem raschen Verderben aussetzen. Letztere Meinung ist auch in Oliven bauenden Ländern verbreitet, und man vermeidet es deshalb, bei der Gewinnung der besseren Oelsorten die Kerne beim Mahlen der Oliven zu zermalmen. Wie in der Abhandlung gezeigt wird, besteht diese Anschauung zu Unrecht. Die Prefsrückstände werden nach längerem

[1]) Monit. scientif. [4] 12, I, 184; Bull. soc. chim. [3] 19, 88—90. — [2]) Vgl. Domerge, J. Pharm. Chim. [5] 23, 54. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 847—850.

Lagern an der Luft nochmals, und zwar nun mit den Kernen, gemahlen und auf Oel verarbeitet. Dieses Product entspricht dem beschriebenen Olivenkernöl; doch trägt der aus den Kernen gewonnene Oelantheil an der schlechten Beschaffenheit keine Schuld, zumal er nur etwa ein Fünftel der Oelmenge ausmacht. Der Grund ist vielmehr in der nachlässigen Behandlung der Prefsrückstände zu suchen. Das aus den Kernen gewonnene Oel ist je nach der Herstellung goldgelb, grünlich oder dunkelgrün. Das durch Pressung abgeschiedene Oel hat einen süfslichen und keineswegs kratzenden oder brennenden Geschmack; weniger gut schmeckt das extrahirte Oel. Specifisches Gewicht und Jodzahl sind etwas höher, die Verseifungszahl ist etwas niedriger als die entsprechenden Zahlen des Olivenöles. Die Menge der freien Säure ist etwas höher. Die Angabe, dafs das Kernöl in Alkohol leicht löslich sei, ist unrichtig, es gingen nur 6,3 Proc. in Lösung. Einen nachtheiligen Einflufs übt ein Zusatz von Kernöl zu Olivenöl nicht aus; denn eine solche Oelmischung zeigte nach sechs und sieben Jahren noch normale Farbe und Geruch; die freie Säure war nur unbedeutend vermehrt. Auch das Kernöl für sich unterliegt nur geringen Aenderungen. Der chemischen Zusammensetzung nach gleicht das Kernöl dem Olivenöl; es enthält die Glyceride der Stearin-, Palmitin-, Oel- und Linolensäure; Arachinsäure fehlt. Die quantitativen Verhältnisse sind allerdings etwas andere. Im Kernöl treten die Glyceride der festen, gesättigten Säuren gegen das Oleïn zurück, welches auch das Glycerid der Linolensäure zurückdrängt. *Smdt.*

G. Pagasogli. Ueber das Küchenöl, angewandt beim Schmieren und bei der Beleuchtung [1]). — Olivenöle niederer Qualität werden zu Leucht- und Schmierzwecken verwandt, und es geht Verfasser näher auf die hierbei zu stellenden Anforderungen ein, die im Allgemeinen für beide Verwendungsarten die gleichen sind. Im Anschlufs an die Versuche von Burstyn berichtet Verfasser über eigene Untersuchungen betreffend die corrodirende Wirkung von Olivenöl auf Nickel, Aluminium, gehärteten Stahl, Gufseisen, Aluminiumbronze (10 Al + 90 Cu), sowie auf Chromeisen (Cr 42 + Fe 38); ferner theilt Verfasser Säurezahlen von untersuchten Olivenölen mit, bei deren Bestimmung er Amylalkohol als Lösungsmittel verwendet. Die Fluidität und Oxydirbarkeit eines Oeles kann in einer Operation ermittelt werden und erwies sich das Aufsteigevermögen der Oele unter denselben Bedingungen höchst

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 179—188.

verschieden, je nach ihrer Natur und auch abhängig von ihrem Säuregehalt. Eine geeignete Mischung von Mineralöl und raffinirtem Olivenöl dürfte eine besonders gute Schmierflüssigkeit geben. *Rh.*

C. G. Hopkins. Das Maisöl [1]. — Das *Maisöl* wird in Amerika als Nebenproduct bei der Fabrikation der Maisstärke und des Stärkezuckers gewonnen, stellt in frischem Zustande ein strohgelbes Oel vom spec. Gew. 0,9245 bis 0,9262 (15°) dar und wird bei etwa — 36° fest. Das feste Oel verliert bei — 19° seine Undurchsichtigkeit, wird bei — 14° völlig durchsichtig und schmilzt langsam bis — 2,3°. Seine Jodzahl (nach Hübl) beträgt 121,5 bis 123,1; sein Lecithingehalt 1,49 Proc., Cholesteringehalt (Schmelzp. 137 bis 137,5°), nach Bömer bestimmt, 1,33 bis 1,40 Proc. An Gesammtfettsäuren enthält das Oel 93,57 Proc.; diese sind bei 15° noch fest, beginnen bei 16 bis 17° zu schmelzen, die letzten Antheile bei 23°. Das Oel besteht aus 3,66 Proc. Stearin (?), 44,85 Proc. Oleïn, 48,19 Proc. Linolin und den schon oben genannten Bestandtheilen. *Gthr.*

G. Emmerling. Ueber Palmkernkuchen und -mehl [2]. — Von der sehr ausführlichen Abhandlung sei hier nur Folgendes erwähnt. Das sicherste Mittel zur Prüfung von Palmkernkuchen oder -mehl auf Reinheit bildet die mikroskopische Untersuchung. Je geringer der Fettgehalt, desto höher ist die Säurezahl des extrahirten Fettes. Beim Lagern des Palmkernöles steigt die Säure- und die Acetylzahl, während die Jodzahl sinkt. *Fa.*

G. de Negri. Ueber das Oel der Paradiesnüsse [3]. — Die Kerne der *Paradiesnüsse* (von *Lecithis zabucajo Aubl.*) liefern bei der Extraction mit Petroläther in einer Ausbeute von 50 bis 51 Proc. ein blankes, farbloses oder schwach gelbes, geruchloses, fad schmeckendes und leicht ranzig werdendes *Oel*. Gleichzeitig mit letzterem wurde auch das Oel der *Paranüsse* (von *Bertholletia excelsa*) untersucht. Die Constanten beider Oele differiren theilweise ziemlich stark. *Fa.*

L. Archbutt. Ueber das Vorkommen von Arachinsäure in Raps- und Senfölen [4]. — Verfasser fand in sieben Proben käuflichen *Rapsöls* 0,58 bis 1,25 Proc. Arachinsäure; eine Probe Senföl enthielt 1,18 Proc. dieser Säure. Hieraus schliefst Verfasser, dafs die Anwesenheit von Arachinsäure im Olivenöl noch

[1] Amer. Chem. Soc. J. 20, 948—961. — [2] Landw. Vers.-Stat. 50, 5—63. — [3] Chemikerzeit. 22, 961. — [4] Chem. Soc. Ind. J. 17, 1009.

keinen Beweis für die Verfälschung desselben mit Erdnufsöl liefert. *Kühn.*

G. de Negri. Ueber Weizenöl[1]). — Das Oel wurde durch Extrahiren von *Weizenkeimen* mit Benzin gewonnen. Es ist beweglich, gelblich braun gefärbt, im Geruch an Weizenmehl erinnernd und wird leicht ranzig. Der Jodzahl (115,17) nach würde es zu den halbtrocknenden Oelen gehören. Uebrigens zeigten Oele aus verschiedenen Weizensorten starke Abweichungen von den Constanten. *Fa.*

Seifen, Wachsarten. — Robert Meldrum. Notiz über die Zerstörung von Seife durch Wasser. Die Seifenprobe und Kalkwasser[2]). — Ein Pint Wasser von 38° Gesammt-, 22° bleibender und 16° verschwindender Härte für die Gallone giebt mit Seifenlösung 1,076 g Kalkseifen mit 0,086 g CaO, so dafs der effective Verbrauch an Seife quantitativ bestimmbar ist. Calciumcarbonat, in kohlensäurefreiem Wasser suspendirt, vermehrt die Härte in gleicher Weise, wie freie Kohlensäure in kohlensäurefreiem, destillirtem Wasser. *Gthr.*

C. Huggenberg. Fett- und Alkalibestimmung in Seifen und Beurtheilung der Seifenfettsäuren auf Grund des Refractometers[3]). — Verfasser beschrieb die Ausführung der *Fettsäure- und Alkalibestimmung in Seifen* vermittelst einer von ihm näher beschriebenen Scheidebürette. Zur orientirenden Vorprüfung der Seifenfettsäuren auf ihre Zusammensetzung bedient man sich des Butterrefractometers, während die Hauptprüfung nach den bekannten quantitativen Methoden der Fettanalyse zu erfolgen hat. *Wt.*

Rudolf Hefelmann und Ernst Steiner. Ein Beitrag zur Analyse der Seifen[4]). — Die Verfasser berichteten über verschiedene Modificationen der *Abscheidung und Trocknung der Fettsäuren aus Seifenlösungen.* Bei der Aufnahme der mit Normalsäure abgeschiedenen Fettsäuren mit Petroläther nach dem Vorgang von Späth[5]) erzielten die Verfasser bei Cocosfettsäuren keine vollkommene Lösung, sondern es blieben weifse Blättchen einer Oxyfettsäure zurück. Die bei der Trocknung des Verdampfungsrückstandes in Betracht kommenden zwei Fehlerquellen, Verdampfung von Oelsäure einerseits und Oxydation derselben

[1]) Chemikerzeit. 22, 976. — [2]) Chem. News 78, 293—294. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 163—168; Ref. Chem. Centr. 69, I, 756. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 389—396; Ref. Chem. Centr. 69, II, 142—143. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 5; JB. f. 1896, S. 2233 f.

andererseits, compensiren sich nach den Erfahrungen der Verfasser im Allgemeinen und fallen selbst bei reiner Oleïnseife nicht ins Gewicht. Deshalb ist auch das von Späth zur Vermeidung der Oxydation geforderte Durchleiten indifferenter Gase bei der Trocknung nicht erforderlich, besonders wenn man dieselbe nach Saupe's Vorschrift bei 55° und nicht bei 100° bewirkt. Die durch Verflüchtigung niederer Fettsäuren, z. B. bei der Analyse von Cocosseife, entstehenden Fehler sind ungleich erheblicher, und die Verfasser wiesen nach, dafs auch bei Fernhaltung oxydirender Einflüsse beim Trocknen der Aether- oder Petrolätherrückstände bei 100° ein constantes Gewicht bei Cocosfettsäuren nicht zu erreichen ist; je länger man trocknet, um so mehr Fettsäuren verflüchtigen sich, indem gleichzeitig Oxydation stattfindet, womit dann auch eine entsprechende Abnahme der Säure- und Jodzahl, sowie Zunahme der Refractometerzahl Hand in Hand geht. Zur Vermeidung dieser Verluste verfahren die Verfasser in der Weise, dafs sie die Aetherfettlösung mit absolut alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge resp. Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator neutralisiren und das Gemisch von Neutralfett und fettsaurem Alkali über Sand verdunsten und im Trockenschranke bei 100° bis zur Gewichtsconstanz trocknen. Aus dem Verbrauch von $^1/_2$-Normallauge und dem Trockengewicht berechnet sich leicht der Gehalt an Fettsäuren und Gesammtfett. Verluste sind auf diese Weise ausgeschlossen. Die so erhaltenen Resultate stimmen mit den bei der directen Trocknung des Verdampfungsrückstandes erhaltenen überein, wenn man nach Saupe auf dem Trockenschranke bei etwa 55° trocknet. Diese Art der Trocknung bei niedriger Temperatur giebt also in allen Fällen richtige und constante Resultate. *Wt.*

Robert Hirsch. Einige Beobachtungen zur Chemie und Wirkungsweise der Toiletteseifen [1]). — Der Gehalt einer *Seife* an *freiem Alkali* läfst sich durch Titriren der wässerigen Lösung nicht bestimmen. Letztere wird auch bei vollkommen neutralen Seifen durch *Phenolphtaleïn* tief roth gefärbt. Nach Zusatz von verhältnifsmäfsig wenig Säure schlägt die Färbung in hellrosa um, sie verschwindet aber erst dann ganz, wenn der gröfste Theil des überhaupt vorhandenen Natrons neutralisirt ist. Diese Erscheinung ist nicht auf eine Dissociation der Seife, sondern auf das Massenwirkungsgesetz zurückzuführen. Das Phenolphtaleïn zieht einen kleinen Theil des Aetznatrons unter Bildung der rothen Natrium-

[1]) Chem. Ind. 21, 509—511.

verbindung an sich. Dies geht schon daraus hervor, dafs durch erneuten Zusatz von Phenolphtaleïnlösung die Intensität der Rosafärbung erhöht wird. Die wässerige Lösung einer neutralen Seife vermag kein Fett zu lösen, sie bildet damit nur eine innige Emulsion. In überfetteten Seifen, welche in Wasser klar löslich sind, kann somit das nicht verseifte Fett nicht in Form von Triglyceriden vorhanden sein. Eine Ausschüttelung der wässerigen Lösung mit Aether ergab in der Hauptsache freie Fettsäuren, Mono- und Diglyceride. Terpentinöl, Benzol, ätherische Oele u. s. w. lösen sich in Seifenlösungen leicht auf. Da aber beim Waschen in erster Linie Fette in Betracht kommen, so kann die reinigende Wirkung der Seifen nicht auf ihren lösenden, sondern nur auf ihren emulgirenden Eigenschaften gegenüber den verunreinigenden Substanzen beruhen. *Fa.*

Hurst. Ermittelung von Zucker und von Phenolsäuren in Seifen [1]). — a) *Zucker.* Eine Lösung von 5 g der betreffenden Probe (Toilettenseife) in Wasser wird mit etwas überschüssiger HCl zersetzt, filtrirt, mit ein wenig warmem Wasser gewaschen — die Waschwasser werden dem Filtrat beigefügt — und dann fünf bis zehn Minuten gekocht und mit Kupferkalilösung titrirt. — b) *Phenolsäuren.* Eine mit NaOH alkalisch gemachte, wässerige Lösung von 5 g der Seife schüttelt man mit Aether in einem Scheidetrichter, läfst nach erfolgtem Absitzen die wässerige Flüssigkeit ab, fügt Chlornatrium hinzu, filtrirt und wäscht mit salzhaltigem Wasser. Man füllt das Filtrat und Waschwasser auf ein Liter auf, säuert 500 ccm davon leicht mit verdünnter H_2SO_4 an und fügt eine bestimmte Menge Bromwasser bis zur schwachen Gelbfärbung hinzu. Man titrirt das Bromwasser in folgender Weise: Eine Lösung von 5 g guter Seife und 0,5 g Phenolsäure wird, wie eben angegeben, behandelt. Die erforderliche Menge Bromwasser entspricht dann 0,5 g Phenolsäure, und es läfst sich auf diese Weise der Gehalt der zu prüfenden Seife an Phenolsäure feststellen. *Rh.*

Lahache. Notiz über den Tfol (Seifenstein der Araber) und über ein Verfahren, um schweres Steinkohlenöl zu emulsioniren [2]). — *Tfol*, eine wachsartige, in Ablagerungen Algeriens vorkommende Masse, ist, je nach den darin enthaltenen Metalloxyden, weifslich, grau oder roth gefärbt und wird von den Arabern in Algerien und Tunis zum Reinigen ihrer Burnusse gebraucht. Dieser Seifen-

[1]) Oil and Colourman's J. 1897, S. 1997; Ref. J. Pharm. Chim. [6] 7, 350—351. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 57—59.

stein enthält hauptsächlich Alkali- und Erdalkalisilicate, Kalkcarbonat, freie, gelatinöse Kieselerde, Thon und geringe Mengen von Alkali- und Erdalkalisulfaten und -chloriden. An Wasser giebt der Tfol nur wenig Lösliches ab. 20 g desselben vermochten in fein gepulvertem Zustande 100 g Steinkohlenöl, ganz gleichgültig, welches specifische Gewicht dasselbe besitzt, vollständig aufzusaugen. Mit Wasser bildet diese Masse dann eine Emulsion ohne jegliche Oelabscheidung. Noch mehr empfiehlt es sich, den Tfol vorher mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser anzufeuchten. Man erhält dann mit dem Steinkohlenöl eine bräunliche, homogene, halbflüssige Masse, die mit Wasser eine vollkommene Emulsion und eine zum Desinficiren öffentlicher Orte u. s. w. brauchbare antiseptische Flüssigkeit liefert. *Rh.*

J. Werder. Das Refractometer in der Wachsuntersuchung [1]. — Das *Refractometer* kann mit Vortheil zur Prüfung des *Bienenwachses* auf Reinheit verwendet werden. Die Versuche werden bei 66 bis 72° vorgenommen und die erhaltenen Resultate auf 40° reducirt. Die Refractionszahl reinen Wachses liegt zwischen 42 und 46, in den meisten Fällen zwischen 44 und 45. Das Bleichen scheint nur von geringem Einflufs zu sein. Für die gebräuchlichen Verfälschungsmittel wurden folgende Zahlen gefunden: *Paraffin* 22,5, *Ceresin* 41,0 *Talg* 48,5, *Stearin* 30,0, *Carnaubawachs* 66,0, *Japanwachs* 47,0. *Fa.*

Giulio Mopurgo. Refractometrische Untersuchung des Wachses [2]. — Es wird darauf hingewiesen, dafs A. Kremel schon vor Werder [3] das *Refractometer* auf die *Wachsprüfung* anwandte, aber zu dem Resultat kam, dafs die refractometrische Prüfung des Bienenwachses höchstens grobe, einfache Fälschungen mit Ceresin oder Japanwachs aufdecken kann, wogegen combinirte Fälschungen ganz unentdeckt bleiben. Verfasser bestätigt dieses Resultat. *Fa.*

Karl Dieterich. Refractometrische Untersuchung von Wachs [4]. — Die obige Prüfungsmethode leidet auch an dem Uebelstand, dafs das Zeifs'sche Butterrefractometer die relativ hohe Temperatur für die Dauer nicht aushält. *Fa.*

Karl Dieterich. Ueber Jodzahlen von Wachs nebst seinen Verfälschungen [5]. — Bei reinen *Wachsen* liegt die Jodzahl zwischen 8,4 und 10,6, bei *Paraffin* und *Ceresin* wenig über 0. *Japan-*

[1]) Chemikerzeit. 22, 38, 59. — [2]) Daselbst, S. 108. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Chemikerzeit. 22, 128; vgl. die vorangehenden Referate. — [5]) Chemikerzeit. 22, 729—731.

wachs hat annähernd dieselbe Jodzahl wie Bienenwachs. *Carnaubawachs* und *Kolophonium* liefern stark schwankende, unzuverlässige Resultate. *Rindstalg*, *Schweinefett* und *Stearinsäure* (Jodzahl 20,9) erhöhen die Jodzahl des Wachses. Ein Kriterium für reines Wachs scheint auch die vollkommene Löslichkeit in Chloroform zu sein. *Fa.*

R. Glode Guyer. Ueber die Jodzahl von Bienenwachs [1]). — Die Jodzahl lag bei elf Proben zwischen 7,9 bis 8,9, und es wird dieselbe durch Zusätze von Kohlenwasserstoffen (Paraffin, Ceresin) erniedrigt, von Schmalz und Harz erhöht. Verfälschungen mit Japan- und Carnaubawachs lassen sich durch die Jodzahl nicht nachweisen; immerhin hat dieselbe doch einen diagnostischen Werth für die Wachsuntersuchung. *Rh.*

Karl Dieterich. Ueber die Untersuchung von Wachs auf heifsem und kaltem Wege [2]). — Eine vergleichende Untersuchung von Hübl und Henriques ergab, dafs bei der *kalten Verseifung von Wachs* die Zahlen fast ausnahmslos etwas tiefer liegen als die bei der *heifsen* Verseifung des Wachses gewonnenen Zahlen, ferner dafs mit Ausnahme des *Ceresins*, wo die heifse Verseifung viel zu niedrige Zahlen lieferte, mit der kalten Verseifungsmethode die üblichen Verfälschungen des Wachses sich ebenso nachweisen lassen, wie mit der heifsen. In Zweifelfällen, wo das heifse Verfahren unsichere Resultate liefert, hält Verfasser das kalte Verfahren für geeignet, den Ausschlag zu geben. Ebenso wie Soltsien konnte auch Verfasser im Gegensatz zu Buchner [3]) keinerlei Unterschiede bei Verwendung von hoch und niedrig siedendem Benzin zur kalten Verseifung constatiren. *Wt.*

F. Dietze. Ausländisches gelbes Bienenwachs [4]). — Ausländische, garantirt reine Sorten von *Bienenwachs*, meist afrikanischen Ursprungs, erwiesen sich im Allgemeinen als normal; nur das deutsch-ostafrikanische Wachs zeigte das auffällige spec. Gew. 0,965, und der Schmelzpunkt der abessinischen und chilenischen Sorte war um 1,5° höher als der bei der deutschen Normalwaare. Eine höhere Verseifungszahl als 97 hatten die Proben von Mazagan und Tunis, eine niedrigere als 93 die von Brasilien und Chile. Die Verhältnifszahl von Casablancawaare zeigte die gröfste Abweichung von der Normalzahl (4,1 statt 3,75). *Wt.*

---

[1]) Rev. intern. falsif. 11, 19; Ref. Chem. Centr. 69, I, 639; vgl. JB. f. 1897, S. 1369. — [2]) Helfenberger's Annalen 1897, S. 218—229; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1209. — [3]) JB. f. 1897, S. 1369. — [4]) Pharm. Centr.-H. 39, 37—39; Ref. Chem. Centr. 69, I, 535.

Bertainchaud und Marcille. Ueber das Bienenwachs von Tunis [1]. — Die von den Verfassern gefundenen Werthe sind: Spec. Gew. bei 15° 0,965 bis 0,9705, Schmelzp. 61 bis 64°, Säurezahl (mg KOH für 1 g Wachs) 17,4 bis 20,5, Aetherzahl 69,7 bis 81,2, Verhältniſs zwischen Aether- und Säurezahl zwischen 3,43 und 4,5, Jodzahl 6,7 bis 17,12, kritische Lösungstemperatur nach Crismer (mit 99,8proc. Alkohol) zwischen 87 und 89,5°. Nach diesen Constanten unterscheidet sich das Wachs von Tunis sehr von europäischem Wachs, so daſs bei der Beurtheilung eines Wachses groſse Vorsicht geboten erscheint. *Rh.*

G. H. Blits. Untersuchung von schwarzem Wachs [2]. — Das aus Holländisch-Indien stammende, bei gewöhnlicher Temperatur weiche und klebrige Wachs löst sich in Chloroform unter Hinterlassung eines dunkelbraunen Pollenstaubmehles, auf das wahrscheinlich die schwarze Färbung des Wachses zurückzuführen ist. Die Constanten dieses Wachses sind: Schmelzp. 54° (gelbes Wachs 62 bis 65,5°), spec. Gew. 0,978 (gelbes 0,959 bis 0,967), Jodzahl 69,06, Säurezahl 34,3, Verseifungszahl 78,05, Esterzahl 43,25. Der in Petroläther lösliche Theil des Wachses (etwa 80 Proc.) hinterbleibt nach Verdampfen der Lösungsmittel als eine weiſse, klebrige Masse mit der Säurezahl 35,4, während der in Petroläther unlösliche Theil sich bis auf 3,8 Proc. des Wachses in Aether löst und nach Verdampfen des letzteren eine harte, schwarze Masse mit der Säurezahl 26,5 bildet. *Rh.*

Ernst Erw. Sundwik. Ueber das Wachs der Hummeln [Bombus sp.] [3]. — Aus der mit Fett und Pollen verunreinigten Wachsmasse wurde durch Ausziehen mit Aether oder Chloroform das braungelbe Rohwachs gewonnen. Dieses wurde mit schwacher Kalilauge erwärmt; hierbei schied sich oben das reine Wachs ab, welches, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schlieſslich den Schmelzp. 74 bis 75° zeigte. Es bildet biegsame, wollige Nadeln, welche beim Reiben elektrisch werden. Die Analyse deutet auf die Formel $C_{34}H_{70}O$, und die Eigenschaften weisen auf einen Alkohol hin. Der durch Erhitzen (auf 150 bis 160°) mit Benzoësäureanhydrid dargestellte Benzoësäureester schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 55°. *Kühn.*

---

[1] Monit. scientif. [4] 12, II, 533—541. — [2] Nederl. Tijdschr. Pharm. 10, 35—43; Ref. Chem. Centr. 69, I, 755. — [3] Zeitschr. physiol. Chem. 26, 56—59.

Thiosäuren.

Berthelot. Bemerkungen über die Wirkung des Sauerstoffs auf Schwefelkohlenstoff und über den chemischen Einflufs des Lichtes. [Vorläufige Mittheilung] [1]). — Feuchter *Schwefelkohlenstoffdampf* wird durch Luft im directen Sonnenlicht oxydirt, im zerstreuten Tageslichte selbst nach einem Jahre nicht angegriffen; auch in ersterem Falle bringt eine lichtschwächende Ablagerung auf der Glaswand der Gefäfse die Reactionen bald zum Stillstand. 1,07 g CS_2 mit 2,50 Liter Luft (gemessen bei 10° und 766 mm) ergaben nach einjähriger Sonnenbestrahlung auf 100 g des gasförmig gebliebenen Theiles 1,5 g CO_2, 2,3 g CO, 8,5 g CS_2, 14,7 g O, 72,0 g N, 1,0 g H_2O. Aufserdem waren feste Körper gebildet worden, welche Alkalisulfate und -carbonate, freien (nur zum Theil in Schwefelkohlenstoff löslichen) Schwefel und ein festes Kohlenstoffoxysulfid enthielten; 4,7 Proc. des vorhandenen Sauerstoffs waren verbraucht, rund ein Drittel des angewandten Schwefelkohlenstoffs in andere Verbindungen umgewandelt. *Kw.*

A. Mouneyrat. Chlorirung des Schwefelkohlenstoffs bei Gegenwart von Chloraluminium [2]). — Werden 300 g CS_2 mit 5 g Al_2Cl_6 eine halbe Stunde am Rückflufskühler erwärmt und dann unter Kühlung mit Chlor behandelt, so wird dieses aufgenommen, bis die der Gleichung $2 CS_2 + 6 Cl_2 = 2 CCl_4 + 2 S_2Cl_2$ entsprechende Gewichtsvermehrung eingetreten ist. Bei geringerer Chlorzufuhr bleibt ein Theil des CS_2 unverändert, $CSCl_2$ entsteht nicht. Entsprechend verläuft die Einwirkung von Br auf CS_2 in Gegenwart von Chlor- oder Bromaluminium. Die Umsetzung neben Aluminiumchlorid verläuft mehr als doppelt so schnell, als neben Jod. *Kw.*

M. J. Konowaloff. Neue Verbindungen von Aluminiumhalogensalzen mit organischen Substanzen. Synthese von Thioverbindungen. I. Mittheilung [3]). — Verfasser beschreibt einige neue Synthesen, die er mittelst Aluminiumbromid ausgeführt hat. Zu einer Lösung von 18 g Aluminiumbromid in 8 g *Schwefelkohlenstoff* in einer Röhre werden 18 g Aethylenbromid gegeben, die Röhre zugeschmolzen und so lange stehen gelassen, bis die ausgeschiedene, aus schwerem Oel bestehende untere Schicht fast gänzlich krystallisirt. Die Krystalle werden in demselben Rohre

---

[1]) Compt. rend. **126**, 1060—1066; Ann. chim. phys. [7] **14**, 155—167. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 262—263. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 12—22.

mit Aethylenbromid gewaschen und in einem Kohlensäurestrome bei 50 bis 60° getrocknet. Sie sind durchsichtig, etwas gelblich gefärbt und rauchen an feuchter Luft. Die Analyse ergab eine gute Uebereinstimmung mit der Formel $CS_2 . C_2H_4Br_2 . AlBr_3$. Der Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen bei 137 bis 138°, wobei sich die Krystalle dunkel färben. Beim Hineinbringen in Wasser reagiren die Krystalle energisch und bilden ein schweres Oel vom Siedep. 249 bis 251° mit schwachem Knoblauchgeruch. Durch Destillation mit Wasserdampf erhielt Verfasser daraus flache, lange, rechteckige Tafeln vom Schmelzp. 33 bis 34°, die durch die Analyse als der *Aethylenester der Dithiokohlensäure* erkannt wurden. Mit alkoholischem Ammoniak bei 100° zersetzt, ergaben dieselben Thioäthylenglycol und Harnstoff. Die Ausbeute bei der Synthese der Thioverbindung war 75 Proc., die an Ester war fast quantitativ. II. Ebenso verläuft die Synthese mit Bromäthyl. Die dabei gebildete untere Schicht krystallisirt nicht. Sie wurde mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, in einem Kohlensäurestrom getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab $(AlBr_3C_2H_5Br)_2CS_2$. Mit Wasser reagirt die Verbindung energisch. Das dabei entstehende, nach Knoblauch riechende, dunkelgelbe Oel siedet bei 196 bis 197°. Das specifische Gewicht ist $d_0^{23} = 1{,}089$. Die Zersetzung mit alkoholischem Ammoniak ergab Mercaptan und Harnstoff. Das Oel ist somit der *Aethylester der Thiokohlensäure*. Die Ausbeute betrug 70 Proc. Verfasser wandte diese Methode mit gleichem Erfolg bei mehreren höheren Homologen an. Aluminiumchlorid und -jodid lieferten auch die entsprechenden Verbindungen, doch verlief die Reaction sehr langsam. Die Versuche werden fortgesetzt. *Tit.*

Aldehyde.

Lumière frères und Seyewetz. Ueber eine Reaction der Aldehyde und Ketone [1]. — Bringt man eine belichtete photographische Platte in eine Lösung von Pyrogallussäure und Natriumsulfit, so findet eine Beschleunigung der Entwickelung statt, wenn Lösungen von Aldehyden und Ketonen zugegen sind. Die Reaction findet jedoch nicht allgemein statt. In der aromatischen Reihe giebt es eine ziemlich grofse Menge von Ausnahmen, welche ihren Grund wahrscheinlich darin haben, dafs die Aldehyde oder Ketone sich schwer mit dem Disulfit verbinden, oder weil sie sich nur

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 19, 134—137.

schwer in alkoholischem Wasser lösen. Es ist aber auch möglich, dafs verschiedene von ihnen eine besondere Wirkung auf das latente Bild ausüben und die Entwickelung hindern. In der Fettreihe wirken die Aldehyde und Ketone, wie Aethanal, Methanal, Propanal, Butanal, Pentanal, Propenal, Propanon, Butanon, in relativ geringen Mengen ein und bewirken eine schnelle Entwickelung. Mit Paraldehyd, Aldol, Glucose und Lävulose, Acetylaceton und Pyruvinsäure wurde keine Einwirkung erhalten. Acetessigester wirkt dagegen ein. Die Reaction ist weiter negativ bei Körpern mit zwei Säure- und mehreren Ketongruppen, z. B. bei Dioxyweinsäure. In der aromatischen Reihe wurde eine energische Einwirkung beobachtet nur bei den einfachen Aldehyden, wie Benzaldehyd und Zimmtaldehyd. p-Oxybenzaldehyd und Vanillin haben keine, Anisaldehyd und Piperonal dagegen eine ausgesprochene Einwirkung, welche aber geringer ist als die der nicht substituirten aromatischen Aldehyde. Die aromatischen Mono- oder Polyketone, wie Acetophenon, Benzophenon, Benzil, Benzoin, Chinon etc. wirken nicht merklich ein. — Mit Hülfe dieser Reaction kann $^1/_{25000}$ Methanal, $^1/_{15000}$ Aethanal, $^1/_{2500}$ Propanon leicht ermittelt werden. *L. H.*

C. Istrati. Ueber einige neue Reactionen, die zur Erkennung der Aldehyde in Alkoholen dienen können [1]). — Verfasser schlägt eine Modification des von Barbet und Jandrier [2]) angegebenen Verfahrens zur Unterscheidung verschiedener Aldehyde im Alkohol vor und stellt in einer Tabelle die mit den neuen Reagentien: Orcin, Phenylhydrazinchlorhydrat, Antipyrin, Vanillin, Codeïn, Brucin, Morphinchlorhydrat, o-Chlorphenol, o-β-Naphtoësäure, Protogallussäure erhaltenen Färbungen zusammen. *Min.*

L. Claisen. Ueber Acetalbildung bei Aldehyden und bei Ketonen [3]). — Wie Verfasser früher [4]) beobachtet hat, setzt sich Orthoameisensäureester mit Aceton unter gewissen Bedingungen zu gewöhnlichem Ameisensäureester und dem Acetal des Acetons um: $(CH_3)_2CO + (C_2H_5O)_2CH.OC_2H_5 = (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + O:CH.OC_2H_5$. Diese Reaction hat sich jetzt zu einer Methode ausarbeiten lassen, welche die Darstellung von Keton- und Aldehydacetalen ermöglicht. An Stelle des freien Orthoameisensäureesters verwendet man die nach Pinner aus Blausäure, Alkoholen und Salzsäure leicht erhältlichen Formimidoäther. Zur Darstellung

---

[1]) Buletinul Soc. sc. Bucarest 7, 163—170; Ref. Chem. Centr. 69, II, 383. — [2]) JB. f. 1897, S. 1381; f. 1896, S. 2211. — [3]) Ber. 31, 1010—1019. — [4]) Ber. 29, 1005, 2931; JB. f. 1896, S. 673, 849.

der Acetale löst man das Keton oder den Aldehyd in überschüssigem Alkohol, trägt dann unter Abkühlung den salzsauren Formimidoäther ($1^1/_4$ Mol.) ein und läfst die Mischung erst im Eisschrank und nachher bei gewöhnlicher Temperatur vier bis acht Tage stehen. Hierauf mischt man reichlich Aether zu, saugt von dem Salmiak ab, versetzt das Filtrat mit Eiswasser unter Zugabe von ein paar Tropfen Ammoniak, trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat und fractionirt das Acetal im Vacuum. Bei niedrig siedenden Acetalen, welche unter gewöhnlichem Druck destillirt werden, empfiehlt es sich, vor der Destillation den Alkohol mittelst Chlorcalcium zu entfernen. — *Oenantholdiäthylacetal*, $C_6H_{13}.CH(OC_2H_5)_2$, bildet ein wasserhelles Oel von angenehmem Geruch; der Siedepunkt geht bei mehrmaliger Destillation von 200 bis 202° auf etwa 192 bis 195° hernieder. — *Acroleïndiäthylacetal*, $C_9H_{20}O_3$, farbloses, in Wasser wenig lösliches Liquidum von angenehmem und erfrischendem Geruch; Siedep. 184 bis 186° unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung, Siedep. 81 bis 82° unter 16 mm Druck, spec. Gew. 0,893 bei 15°; besitzt wahrscheinlich die Formel $CH_2(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. — *Crotonaldehyddiäthylacetal*, $C_{10}H_{22}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von angenehmem, etwas an Umbelliferon erinnerndem Geruch. Siedep. 73 bis 74° unter 14 mm Druck. — Das *Acetal des Dibrompropionaldehyds*, $CH_2Br.CHBr.CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses, acetalähnlich riechendes Oel; Siedep. 127 bis 129° bei 22 mm Druck, spec. Gew. 1,576. Durch alkoholisches Kali wird es successive in das *Acetal des Monobromacroleïns*, $C_2H_2Br.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep. 181 bis 183°), und das *Acetal des Propargylaldehyds*, $CH:C.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep. 140°), verwandelt. — *Dimethylacetal des Dibrompropionaldehyds*, $CH_2Br.CHBr.CH(OCH_3)_2$, siedet unter 15 mm Druck bei 108°. — *Furfuroldiäthylacetal*, $(C_4H_3O).CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses Oel vom Siedep. 189 bis 191° und dem spec. Gew. 1,0075. — *Cuminoldimethylacetal*, $C_{12}H_{18}O_2$, Siedep. 244 bis 245°, spec. Gew. 1,0633. — *Cuminoldiäthylacetal*, $C_{14}H_{22}O_2$, Siedep. 257 bis 259°, spec. Gew. 0,9254. — *m-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal*, $C_{11}H_{15}O_4N$, ist ein schwach gelbes Oel vom Siedep. 178° unter 21 mm Druck und dem spec. Gew. 1,131. Das *Dimethylacetal*, $C_9H_{11}O_4N$, siedet unter 19 mm Druck bei 162 bis 164°, spec. Gew. 1,209. — *Diäthylacetal des Anisaldehyds*, $C_{12}H_{18}O_3$, farbloses Oel, Siedep. 261 bis 263°, spec. Gew. 0,9908. *Dimethylacetal*, $C_{10}H_{14}O_3$, flüssig, Siedep. 249 bis 250°, spec. Gew. 1,079. — *Diäthylacetal des Piperonals*, $C_{12}H_{16}O_4$, flüssig, Siedep. 279 bis

281°, Siedep. 153 bis 154° unter 11 mm Druck, spec. Gew. 1,129. *Dimethylacetal*, $C_{10}H_{12}O_4$, Siedep. 267 bis 269°, spec. Gew. 1,206. — *Diäthylacetal des Zimmtaldehyds*, $C_{13}H_{18}O_2$, flüssig, Siedep. 264 bis 266° unter gewöhnlichem Druck, Siedep. 140 bis 142° unter 12 mm Druck, spec. Gew. 0,981. *Dimethylacetal*, $C_{11}H_{14}O_2$, flüssig, Siedep. 125 bis 127° unter 11 mm Druck. — *Diäthylacetal des Monobromzimmtaldehyds*, $C_{13}H_{17}O_2Br$, ölig, Siedep. 170 bis 171° bei 15 mm Druck, spec. Gew. 1,266. *Dimethylacetal*, $C_{11}H_{13}O_2Br$, ölig, Siedep. 161 bis 162° bei 15 mm Druck, spec. Gew. 1,358. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali gehen diese Körper in die entsprechenden Acetale des Phenylpropargylaldehyds über. — Die Diäthylacetale des Acetaldehyds und des Benzaldehyds tauschen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Druck auf 150 resp. 200° eines der beiden Aethyle gegen Acetyl aus. Das *Acetaldehydäthylacetat*, $CH_3.CH(OC_2H_5)(O.CO.CH_3)$, ist ein farbloses Oel, wird von kochendem Wasser rasch gelöst, indem es in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure zerfällt; Siedep. 125 bis 130°, spec. Gew. 0,941. — *Benzaldehydäthylacetat*, $C_6H_5.CH(OC_2H_5)(O.CO.CH_3)$, ist ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel vom Siedep. 243 bis 245°. — Die oben angegebenen Siedepunkte sind uncorrigirt; die specifischen Gewichte beziehen sich sämmtlich auf 15°.

Min.

Berthelot. Chemische Wirkungen, ausgeübt durch die dunkle elektrische Entladung. Die Aldehyde und der Stickstoff [1]). — Die Versuche des Verfassers erstrecken sich auf die Einwirkung der elektrischen Entladung auf Gemenge von Stickstoff mit *Aethyl- und Propylaldehyd*, *Aceton*, *Aldol*, *Paraldehyd*, *Formaldehyd*, *Trioxymethylen*, *Furfurol*, *Campher*, *Benzaldehyd*, *Zimmtaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *Chinon*, *Dimethylmethylal*, *Benzoin*, *Glucose*, *Cellulose und Humussubstanzen*. Es werden folgende Schlüsse aus den Resultaten gezogen: 1. Alle untersuchten Aldehyde binden Stickstoff unter Condensation zu Aminen und Amiden von der Reihe der Ammoniakderivate der Aldehyde. 2. Die Bindung des Stickstoffs findet unter geringerem Wasserstoffverlust statt als bei den Kohlenwasserstoffen und den entsprechenden Alkoholen. 3. Für die Beziehungen, welche zwischen den isomeren Verbindungen bestehen, bezüglich der Bindung des Stickstoffs, liefern die Aldehyde interessante Vergleiche. Primärer und secundärer Propylaldehyd binden ähnliche Mengen. Bei den polymeren Verbindungen konnte wegen der Nichtflüchtigkeit die Grenze der

[1]) Compt. rend. 126, 671—680.

Reaction nicht erreicht werden. Es findet jedoch eine Verminderung der Stickstoffbindung statt. 4. Die speciellen Beziehungen des fixirten Stickstoffs zur Formel der fixirenden Aldehyde sind folgende: 1 Mol. Aethylaldehyd bindet etwas weniger als 1 Atom Stickstoff, während 1 Mol. des primären Propylaldehyds und eines des secundären dreimal so viel bindet. Analoges wurde zwischen Methan, Aethylen- und Propylkohlenwasserstoffen, zwischen Methylalkohol und den höheren Homologen beobachtet. Daraus ist zu folgern, dafs sich Acetaldehyd wie ein Methanderivat verhält, vielleicht, weil er vor der Bindung des Stickstoffs in Methan und Kohlenoxyd zerfällt. — Beim Vergleich der Aldehyde mit ihren Condensationsproducten und Polymeren ergiebt sich, dafs die Menge des von einem Molekül gebundenen Stickstoffs im gleichen Mafse, wie das Molekül condensirt ist, abnimmt. Die Kohlenhydrate binden daher wenig Stickstoff und noch weniger die Humussubstanzen. *L. H.*

Marcel Delépine. Ueber die von Aldehyden sich ableitenden Amine und Amide [1]). — Aus den früheren, in den Compt. rend. veröffentlichten diesbezüglichen Arbeiten des Verfassers ergiebt sich eine Reihe allgemeiner Schlufsfolgerungen. Verfasser gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Bei Einwirkung der Aldehyde auf 1 Mol. Ammoniak werden bei Benz-, Anis-, Pyromucin- und Acetaldehyd unter Bildung einer festen Verbindung weniger als 13,7 Cal. entwickelt. 2. Bei der Bildung der isomeren Glyoxalidine (Amarin, Anisin, Furfurin) entsteht eine Wärmeentwickelung von $\geqq$ 17 Cal. Hydrocinnamid gehört nach den thermochemischen Daten zu den Glyoxalidinen. Erwärmt man Benzaldehyd mit Chlorammonium auf 180 bis 185°, so entsteht *Amarinchlorhydrat*. 3. Die Chinolin- und Pyridinbasen sind durch Hydratation nicht spaltbar. 4. *Hexamethylenamin* nimmt eine Zwischenstellung ein zwischen den Hydramiden und Glyoxalidinen. Um die bei der Zersetzung des Hexamethylenamins entstehende Base zu isoliren, liefs Verfasser auf 30 proc. Formaldehydlösung Ammoniaksalze und eine Substanz einwirken, welche mit der Base unlösliche Verbindungen bilden konnte. $6\,CH_2O + 4\,NH_4Cl + J_4$ ergaben die *Hexamethylenverbindung* $C_6H_{12}N_4.CH_2O.HJ.J_{3-4}$; ebenso $6\,CH_2O + 4\,NH_4J + J_4$; 6 bis $16\,CH_2O + 4\,H_4NJ + HgJ_2$ ergaben die *Hexamethylenverbindung* $5\,(C_6H_{12}N_4.CH_2O.)\,6\,HJ.4\,HgJ_2$, Krystalle vom Schmelzp. 154°. $6\,CH_2O + 4\,NH_4Cl + HgCl_2$ gaben die *Hexamethylenverbindung* $2\,(C_6H_{12}N_4.CH_2O).2\,HCl.3\,HgCl_2$,

[1]) Compt. rend. 127, 622—625.

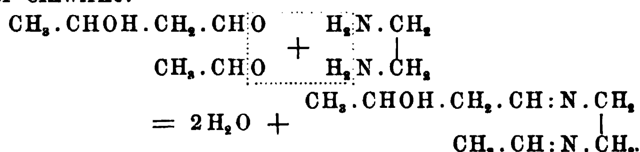
Blättchen vom Schmelzp. 145°. Hexamethylenamin bindet also in allen Fällen 1 Mol. CH_2O. Umgekehrt erhält man bei Zusatz von $J_n + KJ$ zu einem System $C_6H_{12}N_4 + 4HCl$ dasselbe Jodsalz $C_6H_{12}N_4 + CH_2O.HJ.J_n$. Das Endresultat ist dasselbe, ob man von $6CH_2O + 4NH_4Cl$ oder von $C_6H_{12}N_4 + 4HCl$ ausgeht. *L. H.*

M. Delépine. Amine und Amide, welche sich von den Aldehyden ableiten [1]. — Verfasser giebt einen zusammenhängenden Ueberblick über eine Reihe von Arbeiten, welche diesen Gegenstand betreffen, und welche bereits in den Compt. rend. und Bull. soc. chim. veröffentlicht wurden. Ueber diese Arbeiten wurde in dem vorangehenden Referat bereits berichtet. Vorliegende Arbeit umfaſst folgende Abschnitte: I. Theil: Ammoniakderivate der Fettreihe. 1. Capitel: Hexamethylenamin. 2. Capitel: Formaldehyd. *L. H.*

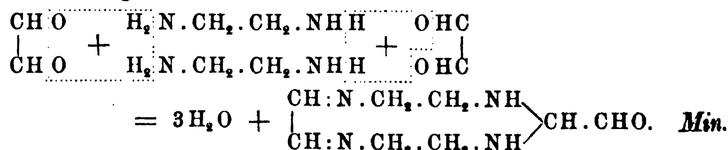
Edmund Kolda. Ueber die Einwirkung von Aethylendiamin auf Isobutyr-, Isovaler-, Acetaldehyd und Glyoxal [2]. — Wie A. T. Mason [3] und A. Combes [4] gezeigt haben, giebt das Aethylendiamin mit aromatischen Aldehyden, mit Acetessigester und mit Ketonen Condensationsproducte, die sich durch Behandeln mit Wasser oder mit Säuren leicht in die Componenten zerlegen lassen. Verfasser hat die Einwirkung des Aethylendiamins auf die Fettaldehyde untersucht; bei seinen Versuchen bediente er sich stets des Aethylendiaminhydrats, welches in guter Ausbeute aus Aethylenchlorid und Ammoniak erhalten wurde. *Einwirkung von Aethylendiamin auf Isobutyraldehyd.* Versetzt man eine ätherische, mittelst einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gut gekühlte Lösung von Isobutyraldehyd tropfenweise mit Aethylendiamin, so erhält man nach mehrstündigem Stehen eine *Base*, $(CH_3)_2CH.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.CH(CH_3)_2$, welche unter 18 mm Druck bei 87 bis 89° siedet, eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch bildet, in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich ist und beim Stehen an feuchter Luft oder beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren leicht in die Componenten zerfällt. Das Chloroplatinat der Base, $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$, ist in kaltem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol unlöslich, in heiſsem Wasser unter partieller Zersetzung löslich. Es gelang nicht, ein Dibromid der Base darzustellen. — *Einwirkung von Aethylendiamin auf Isovaleraldehyd.* Bei dieser

[1] Ann. chim. phys. [7] 15, 469—576; vgl. JB. f. 1897, S. 1382. — [2] Monatsh. Chem. 19, 609—626. — [3] Ber. 20, 267; JB. f. 1887, S. 784 ff. — [4] Compt. rend. 108, 1252; JB. f. 1889, S. 1551.

Reaction erhält man den *Körper*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$, welcher eine syrupartige, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch bildet, unter 20 mm Druck bei 123 bis 125° siedet, in Aether und Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich ist. Das Chloroplatinat, $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher, in kaltem Wasser und in organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslicher Körper. — *Einwirkung von Aethylendiamin auf Acetaldehyd.* Bei den zahlreichen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen erhielt Verfasser immer ein festes *Product*, $C_8H_{16}ON_2$, vom Schmelzp. 111 bis 113°, welches in kaltem und heifsem Wasser oder Alkohol leicht, in warmem Benzol und Toluol schwer löslich, in Aether unlöslich ist. Der Körper giebt ein gelbliches, amorphes, in den organischen Lösungsmitteln unlösliches Platinsalz, $C_8H_{16}ON_2.2HCl.PtCl_4$. Verfasser zeigt, dafs bei der Reaction zwischen Aethylendiamin und Acetaldehyd sich zunächst unter dem Einflusse des Amins zwei Moleküle Aldehyd zu Aldol condensiren und dieses so gebildete Aldol mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd auf ein Molekül Aethylendiamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser einwirkt:



Einwirkung von Aethylendiamin auf Glyoxal. Beim Erwärmen von Aethylendiamin mit Glyoxal in alkoholischer Lösung unter Rückflufskühlung auf dem Wasserbade entsteht eine braungelbe, lamellenartige *Substanz* von der Formel $C_8H_{14}ON_4$, welche bei 145 bis 146° schmilzt, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist und ein rothbraunes, amorphes Platinsalz, $C_8H_{14}ON_4.2HCl.PtCl_4$, liefert. Wahrscheinlich entsteht der Körper nach der Gleichung:



Eugen Bamberger. Zur Kenntnifs der sogenannten „Nitroazoparaffine“ [1]). — Diese Verbindungen müssen als Hydrazone,

[1]) Ber. 31, 2626—2635.

$Alk.C\langle^{NO_2}_{N.NH.Alph}$, aufgefafst werden. Die Salze sind als Azoverbindungen, $Alk.C\langle^{NO.O.Me}_{N=N.Alph}$, anzusehen. *Nitroacetaldehydhydrazon*, $CH_3.C\langle^{NO_2}_{N.NH.C_6H_5}$. Goldgelbe Blättchen, welche bei 141 bis 142° schmelzen. Beim Kochen mit Holzgeist und Natrium entstehen *β-Acetylphenylhydrazin* und geringe Mengen nicht näher charakterisirter Substanzen. — *Nitropropionaldehydhydrazon*, $C_2H_5.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$, orangegelbe Krystalle vom Schmelzp. 98,5 bis 99,5°. (*α-* und *β*)-*Nitrovalerianaldehydhydrazon*, $C_4H_9.C(NO_2):NH.N.C_6H_5$, entsteht analog aus Nitropentan. Goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 92,5 bis 93°. Isomerisirt sich zu einer (*α*-) Verbindung (Schmelzp. 51,5 bis 52°). Läfst man diese aus Alkohol auskrystallisiren oder säuert in Natronlauge an, so tritt umgekehrte Isomerisation ein. Es liegen wahrscheinlich zwei raumisomere Hydrazone vor. *β-Valerylphenylhydrazin* schmilzt bei 112 bis 113°.

L. H.

Alexander Eibner. Zur Chemie der Schiff'schen Basen. Ueber Diphenaminverbindungen aliphatischer Aldehyde [1]). — Verfasser setzte seine [2]) Untersuchungen über die Diphenaminverbindungen fort. Er zeigt zunächst, dafs diese Körper, entgegen der Annahme von Eberhard und Welter [3]), auch ohne Anwendung von Alkali erhalten werden können. So entsteht *Aethylidendiphenamin*, wenn man zu einer Lösung von 2 Mol. Anilin in Wasser unter Kühlung 1 Mol. Acetaldehyd setzt. Dasselbe Resultat erhält man bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin bezw. o- und p-Toluidin unter den gleichen Bedingungen. Die Diphenaminverbindung aus o-Toluidin und Formaldehyd bildet nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 52°; das Anilinderivat scheidet sich aus Aether auf Zusatz von Petroläther in vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 65° aus; das p-Toluidinderivat, $C_{15}H_{18}N_2$, bildet silberglänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 89°. Diese Körper bilden keine Salze mit Mineralsäuren, spalten beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Formaldehyd ab und liefern bei der Acylirung die Acylderivate der betreffenden Amine. Durch verdünnte Blausäure werden sie unter Bildung der entsprechenden Anilidonitrile und primären Amine zerlegt. Beim Erwärmen von Methylendi-p-toluidin mit Formaldehydlösung entsteht das tertiäre *Methylen-p-toluidin*, $(CH_2:NC_6H_4CH_3)_x$, vom Schmelzp. 127 bis 128°,

[1]) Ann. Chem. 302, 335—370. — [2]) Ber. 30, 1444; JB. f. 1897, S. 1826. — [3]) Ber. 27, 1804; JB. f. 1894, S. 1318.

neben der bei der Darstellung dieses Körpers von Wellington und Tollens[1]) als Nebenproduct erhaltenen Substanz vom Schmelzp. 205 bis 208 bis 238°, welche mit dem Körper vom Schmelzp. 127 bis 128° isomer ist. *Aethyliden-p-nitrodiphenamin*, $C_{14}H_{14}O_4N_4$, bildet hellgelbe, dünne Nadeln, schmilzt bei 167°, ist in Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Aether nicht löslich und zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol unter Bildung von p-Nitroanilin. Mit Blausäure entsteht ein *Nitril*, $C_9H_9O_2N_3$, welches aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 120° krystallisirt. *Aethyliden-p-chlordiphenamin*, $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$, wird aus p-Chloranilin und Acetaldehyd erhalten, bildet lange, farblose Nadeln oder Lamellen vom Schmelzp. 64 bis 65° und giebt mit Blausäure das *Nitril*, $Cl.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CN$ (Blättchen aus Aether-Petroläther), vom Schmelzp. 114,5°. Aus Monochloraldehyd und Anilin in ätherischer Lösung entsteht neben einer chlorfreien Base vom Schmelzp. 155° ein *Nitril*, $C_9H_9N_2Cl$ (gelbliche, quadratische Tafeln), vom Schmelzp. 83 bis 84°. Mit p-Chloranilin in ätherischer Lösung giebt der Monochloraldehyd die Diphenaminverbindung $C_{14}H_{13}N_2Cl_3$ (rhombenförmige Krystalle), vom Schmelzp. 78 bis 79°. *Dichloräthylidendiphenamin*, $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$, aus Dichloraldehyd und Anilin, bildet ein weifses Krystallpulver vom Schmelzp. 70 bis 71°, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Aether und Alkohol und wird durch Blausäure nicht verändert. Das von Wallach[2]) erhaltene *Trichloräthylidendiphenamin*, $C_{14}H_{13}N_2Cl_3$, schmilzt nach Verfasser bei 107,5° (Wallach giebt 100 bis 101° an), wird auch aus Chloralhydrat und Anilin erhalten, zersetzt sich beim Umkrystallisiren oder beim Liegen an der Luft, besitzt keine basischen Eigenschaften und wird von Salzsäure zersetzt. Das Additionsproduct, $Cl_3CH.OH.NH.C_6H_5$, konnte nicht isolirt werden. Beim p-Toluidin gelang es, das primäre Product der Reaction mit Chloral, $Cl_3C.CHOH.NH.C_6H_4.CH_3$ (mikroskopische Blättchen vom Schmelzp. 75°), zu erhalten, welches beim Stehen an der Luft, beim Ueberschmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser das von Wallach[3]) erhaltene *Trichloräthyliden-p-ditolamin*, $C_{16}H_{17}N_2Cl_3$, vom Schmelzp. 115° liefert. Das Additionsproduct aus Chloral und p-Nitroanilin, $CCl_3.CHOH.NH.C_6H_4.NO_2$, bildet rhombenförmige Krystalle vom Schmelzp. 128°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol und giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das *Trichloräthyliden-p-nitrodiphenamin*,

---

[1]) Ber. 18, 3304; JB. f. 1885, S. 1291. — [2]) Ann. Chem. 173, 275; vgl. auch D. Amato, Ber. 9, 198. — [3]) Ann. Chem. 173, 274; Ber. 5, 251.

$C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3$, welches durch Erhitzen von p-Nitroanilin mit Chloral am Rückflufskühler dargestellt wird und bei 218° schmilzt. *Trichloräthyliden-m-chlordiphenamin*, $C_{14}H_{11}N_2Cl_5$, aus Chloral und m-Chloranilin, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 89° und ist leicht löslich in Benzol und Chloroform. Die Diphenaminverbindung aus Chloral und p-Chloranilin, $C_{14}H_{11}N_2Cl_5$, krystallisirt aus warmem Alkohol in kurzen Prismen vom Schmelzp. 143°. *Trichloräthylidendichlordiphenamin*, $C_{14}H_9N_2Cl_7$, aus 1,2,4-Dichloranilin und Chloral, wird aus Aether in diamantglänzenden Krystallen vom Schmelzp. 144° erhalten. 1,2,4,6-Trichloranilin und symmetrisches Dichlornitroanilin reagiren nicht mehr mit Chloral. *Min.*

Leopold Kohn. Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde. [Vorläufige Mittheilung][1]. — Mit dem Studium der Einwirkung des Cyankaliums auf aliphatische Aldehyde haben sich schon Zincke[2]) und E. Fischer[3]) ohne positiven Erfolg beschäftigt. Verfasser hat diese Untersuchung wieder aufgenommen. Das Cyankalium wirkt kräftig und glatt aldolisirend; von der Natur der entstandenen Aldole hängt es dann ab, ob und wie das Cyankalium weiter einwirkt. Aus Propionaldehyd und aus Valeral erhält man glatt die entsprechenden Aldole. Das Aldol aus Acetaldehyd giebt mit Cyankalium ein höheres, noch nicht untersuchtes Condensationsproduct. Beim Behandeln von Isobutyraldehyd mit einer concentrirten, wässerigen Cyankaliumlösung entsteht neben Isobuttersäure das *Cyanhydrin des Isobutyraldols*, $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH(OH).CN$, welches tafelförmige, farblose Krystalle vom Schmelzp. 140° bildet, in Wasser und Aether unlöslich, in heifsem Alkohol löslich ist. Das Cyanhydrin wird durch Säuren sehr leicht verseift unter Bildung des *3,3,5-Trimethylhexan-2-ol-olids*:

```
CH3\                /CH3
    >CH.CH—C<———————CHOH
CH3/      |   \CH3   |
          O——————————CO.
```

Dieses Lacton ist nicht unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in langen Spiefsen vom Schmelzp. 92,5° und giebt mit Hydraten Salze der *3,3,5-Trimethylhexan-2,4-diolsäure*, $(CH_3)_2CH.CH(OH)C(CH_3)_2.CH(OH).COOH$, welche, aus den Salzen freigemacht, sofort in das Lacton übergeht. Das *Acetylderivat* des Oxylactons bildet Nadeln vom Schmelzp. 59°.

[1]) Monatsh. Chem. 19, 519—523. — [2]) Ann. Chem. 216, 316. — [3]) Daselbst 211, 214.

Bei der Einwirkung von Kali auf das Isobutyraldolcyanhydrin findet Abspaltung von Blausäure und Bildung von Isobuttersäure und *Octoglycol*, $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$ (monokline Tafeln vom Schmelzp. 51,5°) statt. Bei der Oxydation des Lactons mit Permanganat bildet sich neben Isobuttersäure eine Ketosäure, welche ein Hydrazon vom Schmelzp. 137° und ein Oxim vom Schmelzp. 102° liefert und mit Wahrscheinlichkeit als *Isobutyrylameisensäure*, $(CH_3)_2CH.CO.COOH$, anzusprechen ist. Eine Uebertragung der im Vorstehenden skizzirten Reaction auf andere Aldehyde ist noch nicht gelungen. *Min.*

E. Knoevenagel in Heidelberg. Verfahren zur Condensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Gruppen enthalten. D. R.-P. Nr. 97734 [Zusatz zum Patente Nr. 94132][1]). — Diese Condensation erfolgt nach dem Verfahren des Patentes Nr. 94132 auch unter Anwendung von Ammoniak. *Min.*

Carl E. Smith. Prüfung von Formaldehyd[2]). — Verfasser giebt zunächst eine ausführliche Schilderung der Verfahren zur Gehaltsbestimmung des *Formaldehyds* und der Methode zur Reinheits- und Identitätsprüfung. Es werden folgende Vorschläge für die Prüfungsvorschriften gemacht: Die Lösung enthalte 35 bis 40 Proc. Formaldehyd. Sie sei farblos, durchsichtig und habe einen stechenden Geruch, kaustischen Geschmack und neutrale oder schwach saure Reaction. Spec. Gew. bei 15° = 1,08. Mischbar in jedem Verhältnifs mit Wasser und Alkohol. Beim Vermischen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung werde metallisches Silber, mit Fehling'scher Lösung Kupferoxydul ausgeschieden. Wenn 2 ccm Aldehyd mit 2 ccm Kalilauge und 0,5 g Resorcin erhitzt werden, finde ein Uebergang von Gelb in Roth statt. Wenn 5 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) mit etwas Salicylsäure und zwei Tropfen Formaldehydlösung gemischt werden, entstehe eine bleibende Dunkelrothfärbung. Verdampft man 1 ccm der Lösung auf dem Wasserbade nach dem Hinzufügen von 5 ccm Ammoniak, so bleibt eine weifse, krystallinische Masse zurück, welche mit Schwefelsäure den stechenden Geruch der ursprünglichen Lösung giebt. 5 ccm geben beim Verdampfen einen amorphen Rückstand, der ohne Asche verbrennt. 10 ccm sollen zur Neutralisation nicht mehr als 0,25 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen. Mit Silbernitrat, Chlorbaryum, Schwefelwasserstoff,

[1]) Patentbl. 19, 453. — [2]) Amer. J. Pharm. 70, 86—94; Ref. Chem. News 77, 94—95, 98—100.

Ferrocyankalium und Ammoniumoxalat entstehe kein Niederschlag. Beim Vermischen von 1 ccm mit 10 ccm Jodlösung entstehe kein Niederschlag und kein Jodoformgeruch. *L. H.*

Carl E. Smith. Volumetrische Bestimmung des Formaldehyds [1]). — In der Arbeit des Verfassers „Prüfung von Formaldehyd“ [2]) steht in Folge eines Druckfehlers angegeben, dafs 1 ccm N-Lösung 0,5 Proc. Formaldehyd entspricht, während es heifsen mufs: 1 ccm N-Lösung entspricht 2 Proc. Formaldehyd. *Min.*

Lyman F. Kebler. Zur Prüfung des Formaldehyds [3]). — Mit Bezug auf die Abhandlung von C. E. Smith [4]) bemerkt Verfasser, dafs bei der Methode von L. Legler [5]) zur volumetrischen Bestimmung des *Formaldehyds* die Einwirkung des Ammoniaks wenigstens sechs Stunden betragen mufs. Bemifst man die Dauer der Einwirkung kürzer, als Legler vorschreibt, so erhält man viel zu niedrige Resultate. *Min.*

Enrico Rimini. Ueber den Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln [6]). — Versetzt man 15 ccm einer sehr verdünnten *Formaldehydlösung* mit 1 ccm verdünnter Phenylhydrazinchlorhydratlösung, dann mit einigen Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung, endlich mit concentrirter Natronlauge, so erhält man eine Blaufärbung, welche nach längerer Zeit in Roth übergeht und in der Milch noch bei Gegenwart von $^1/_{30000}$ Formaldehyd erkennbar ist. — Versetzt man das Gemenge von Formaldehyd und Phenylhydrazinchlorhydrat mit Eisenchlorid und dann mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine Rothfärbung, welche später in Orange übergeht. *L. H.*

Dioscoride Vitali. Ueber den Nachweis von Formol [7]). — Versetzt man eine Lösung von *Formaldehyd* mit einem Phenylhydrazinsalze, so entsteht selbst bei sehr grofser Verdünnung (1 : 100000) eine milchige Trübung. Diese Trübung giebt sofort nach dem Entstehen die von Rimini beobachtete Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Kalilauge, später nicht mehr. *Min.*

A. Jorissen. Zum Nachweis des Formalins in Lebensmitteln [8]). — Zu den Proben wird das Destillat des in Wasser gelösten oder damit angerührten Lebensmittels verwendet. Ver-

---

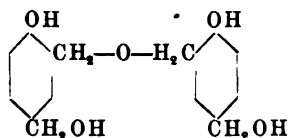
[1]) Amer. J. Pharm. **70**, 447; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 944. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Amer. J. Pharm. 70, 432—433; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 944. — [4]) Amer. J. Pharm. **70**, 86; vgl. vorstehende Referate. — [5]) Ber. **16**, 1333; JB. f. 1883, S. 1602 f. — [6]) Ann. chim. farm. 1898, S. 97—101. [7]) Boll. chim. farm. **37**, 321—325; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 135. — [8]) Rev. intern. falsif. **11**, 12—14; Ref. Chem. Centr. **69**, I, 637—638.

fasser empfiehlt folgende Reagentien: 1. ammoniakalische Silbernitratlösung; 2. Nefsler's Reagens; 3. Fuchsinschwefligsäurelösung; 4. filtrirtes Anilinwasser (giebt mit Formaldehyd eine Trübung); 5. Milch und 94 proc. Schwefelsäure zu gleichen Theilen (Blaufärbung); 6. 94 proc. Schwefelsäure und sehr verdünnte Phenollösung (rother Ring); 7. Lebbin's Resorcin-Natronhydratgemisch; 8. Phloroglucin-Natronhydratlösung. Nach den Beobachtungen des Verfassers giebt die Lösung eines Kryställchens Morphinchlorhydrat in 12 Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit einer Spur Formaldehyd eine schöne Purpurfärbung, die in Indigoblau übergeht. Diese Reaction wird bei Anwendung einer 1 + 6 verdünnten Schwefelsäure noch empfindlicher. Da Formaldehyd bei der unvollkommenen Verbrennung sehr vieler Stoffe entsteht, so kommt er auch in geräucherten Lebensmitteln vor. *Min.*

Oscar Blank und H. Finkenbeiner. Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd [1]. — Das neue Verfahren beruht auf der Oxydation von *Formaldehyd* mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und dem Zurücktitriren der nicht verbrauchten Natronlauge. Die Bestimmung wird folgendermafsen ausgeführt: 3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in 25 ccm (bei stärkerer als 45 proc. Lösung 30 ccm) doppelt-normaler Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyerkolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa drei Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsuperoxyd von 2,5 bis 3 Proc. durch einen Trichter hinzugefügt. Nach zwei bis drei Minuten langem Stehenlassen wird der Trichter mit Wasser gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppeltnormaler Schwefelsäure zurücktitrirt. Als Indicator wurde Lackmustinctur angewandt. Bei Bestimmung verdünnterer als 30 proc. Lösung mufs man zur Vervollständigung der Reaction etwa zehn Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds stehen lassen. Der Procentgehalt an Formaldehyd wird direct erhalten, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Formaldehydlösung mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6 multiplicirt. Acetaldehyd, Paraldehyd und Benzaldehyd reagiren mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd beträchtlich langsamer als Formaldehyd; ob die Reaction quantitativ verläuft, ist fraglich. *Min.*

[1] Ber. 31, 2979—2981.

Carl Goldschmidt. Einiges über Formaldehyd[1]. — Läfst man in schwach alkalischer Lösung Asparagin mit überschüssigem *Formaldehyd* mehrere Tage stehen, so bildet sich ein hochmolekulares unbeständiges Anlagerungsproduct, welches beim Liegen Formaldehyd abgiebt. Auch mit Guanidin liefert Formaldehyd in alkalischer Lösung ein loses Additionsproduct; mit Oxanilsäure entsteht ein röthliches Harz. Concentrirte Formaldehydlösungen lösen Chinolin, Isochinolin und Chinaldin auf. Diese Thatsache beweist nach Verfasser, dafs Formaldehydgas und Wasser eine glycolartige Verbindung eingehen. — Formaldehyd giebt beim Erhitzen mit Sulfitabfalllauge in salzsaurer Lösung eine braune Masse, welche die Methylenverbindungen der Zuckerarten des Holzes darstellt. Ganz rein und weifs erhält man die Verbindung, wenn man zuerst die Benzoylverbindungen der Zuckerarten des Holzes durch Schütteln der Lauge mit Benzoylchlorid und Kalilauge bereitet, diese Benzoylderivate mit heifsem Wasser verseift und dann mit Salzsäure und Formaldehyd kocht. — Durch Kochen von p-Phenolsulfonsäure mit überschüssiger Formaldehydlösung und starker Salzsäure entsteht ein weifser, amorpher, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, welcher sich beim Erhitzen auf 150° zersetzt, Wasser aus der Luft anzieht und beim Behandeln mit Alkalien in der Kälte langsam Formaldehyd abgiebt. Die Verbindung ist wahrscheinlich ein hochmolekulares Anhydroproduct eines Oxydibenzylalkohols, etwa



Min.

Wyndham R. Dunstan und Arnold L. Bossi. Die Darstellung und Eigenschaften des Formaldoxims[2]. — Mischt man eine wässerige Lösung von Formaldehyd mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium, so tritt Erwärmung ein. Extrahirt man die Flüssigkeit, solange sie noch warm ist, mit Aether, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die sich leicht polymerisirt und bei einer Temperatur von 83 bis 85° destillirt werden kann. *Formaldoxim* kann auch noch erhalten werden, indem man das krystallinische *Hydrochlorid* mit Alkalien zersetzt. Letzteres entsteht, wenn man in die getrocknete ätherische Lösung des Oxims gasförmige Chlor-

[1]) Chemikerzeit. 22, 374—375. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 353—361.

wasserstoffsäure einleitet. Die prismatischen Krystalle schmelzen bei 136°. Das *Hydrobromid*, $(CH_3NO)_3HBr$, ist dem salzsauren Salz ähnlich. Das *Hydrojodid* bildet Prismen vom Schmelzp. 136°. *Acetylformaldoxim*, $(CH_2:NO.COCH_3)_3$, schmilzt bei 133°. *Benzoylformaldoxim*, $(CH_2:NO.CO.C_6H_5)_3$, bildet dünne Nadeln vom Schmelzp. 159° (168,5°). — Durch verdünnte Säuren wird Formaldoxim theilweise in Formaldehyd und Hydroxylamin, theilweise in Ameisensäure und Ammoniak gespalten. Mit Methyljodid entsteht die Verbindung $(CH_3NO)_3CH_3J$. Durch Brom entsteht nebenbei ein Oel und eine krystallinische Substanz, die sich selbst in Lösung bei 40 bis 50° zersetzt und die Formel CNOH.HBr zu haben scheint. Mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Blausäure. Natrium giebt das Derivat $CH_2:NONa$. Wässerige Lösungen von Mercurichlorid, Silbernitrat, Goldchlorid, Kupfersulfat werden durch Formaldoxim reducirt. Kaliumsulfat giebt eine gut krystallisirte Verbindung. *L. H.*

Johannes Thiele und James Bailey. Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf Formaldehyd [1]). — Nach H. Thoms [2]) entsteht aus Semicarbazidchlorhydrat und *Formaldehyd* ein normales Condensationsproduct, $NH_2.CO.NH.N:CH_2$. Durch Versetzen einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat mit 4 proc. Formaldehyd haben die Verfasser eine amorphe Substanz erhalten, deren Analyse annähernd auf ein wasserhaltiges Condensationsproduct aus 2 Mol. Semicarbazid und 3 Mol. Formaldehyd von der Formel $C_5H_{10}O_2N_6 + {}^1/_2H_2O$ stimmt. Der Körper spaltet beim Kochen mit Wasser Formaldehyd ab. Beim Stehen mit 60 proc. Blausäure geht er allmählich in Lösung unter Bildung einer neuen Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Eisessig bei 127,5° schmilzt; die Constitution dieser Substanz wurde nicht ermittelt. *Min.*

Carl Goldschmidt in Frankfurt a. M. Darstellung eines geruchlosen Desinfectionsmittels aus Harnstoff und Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 97164 [3]). — Durch Behandeln von Harnstoff mit überschüssiger *Formaldehydlösung* bei Gegenwart von Kalilauge entsteht ein Additionsproduct von der Formel $CH_2O.NH_2.CO.NH_2.CH_2O$, welches ein weifses, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver bildet. Es löst sich in heifsem Wasser unter theilweiser Zersetzung, zersetzt sich langsam an der Luft unter Abgabe von Aldehyd und unterscheidet sich von dem in saurer

[1]) Ann. Chem. 303, 91—93. — [2]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 7, 5; JB. f. 1897, 1614. — [3]) Patentbl. 19, 377.

Lösung entstehenden Formaldehyd-Harnstoffcondensationsproduct[1]) durch seine Löslichkeit in kalten verdünnten Mineralsäuren. *Min.*

K. Weber und B. Tollens. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnsäure[2]). — Ueber die Arbeit wurde im vorigen Jahre aus anderer Quelle[3]) referirt. *Min.*

Kinzlberger u. Comp. in Prag. Verfahren zur Darstellung einer krystallisirten Base vom Schmelzp. 216° aus Tolidin und Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 96104[4]). — Beim Behandeln von Tolidin mit überschüssigem *Formaldehyd* nach der in dem englischen Patent Nr. 5143/1894 oder im Patent Nr. 66737 beschriebenen Methode entsteht eine neue krystallisirte Base, welche ein krystallisirtes, in Wasser und in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliches Sulfat giebt. Die Salze lassen sich leicht tetrazotiren und geben leicht und glatt Baumwollfarbstoffe, die reine, lebhafte Nüancen liefern und im Farbebad ganz ausziehen. *Min.*

Walter Löb in Bonn. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern vermittelst des elektrischen Stromes. D. R.-P. Nr. 99312[5]). — Elektrolysirt man Gemenge von *Formaldehyd* und Nitrokörpern in salzsaurer Lösung bei geringer Stromdichte und einer unterhalb 30° liegenden Temperatur, so erhält man neue Condensationsproducte des Formaldehydes mit Reductionsproducten aromatischer Nitrokörper. *Min.*

Arthur Speier in Berlin. Verfahren zur Darstellung unlöslicher Formaldehydverbindungen aus Phenolen bezw. Naphtolen, Formaldehyd und Ammoniak. D. R.-P. Nr. 99570[6]). Die neuen, unlöslichen Formaldehydverbindungen werden erhalten, wenn man mehrwerthige Phenole oder Naphtole in Formaldehydlösungen löst und allmählich, ohne zu kühlen, überschüssiges Ammoniak hinzugiebt. Das aus Resorcin gewinnbare Product ist ein gelbbraunes Pulver, welches beim Kochen mit Alkali unter Formaldehydabspaltung zersetzt wird. Pyrogallol liefert ein voluminöses, schwach gelbliches Pulver, β-Naphtol ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. *Min.*

G. F. Henning in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Jodthymolformaldehyd. D. R.-P. Nr. 99610[7]). — *Thymolformaldehyd* entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Thymol und Formalin und nachheriges Zusetzen von concentrirter Salz-

[1]) Ber. 29, 2438; JB. f. 1896, S. 910. — [2]) Ann. Chem. 299, 340—346. — [3]) Ber. 30, 3514—3515; JB. f. 1897, S. 1691 f. — [4]) Patentbl. 19, 226. — [5]) Daselbst, S. 777. — [6]) Daselbst, S. 813. — [7]) Daselbst, S. 831.

säure und bildet ein weißes Pulver, welches bei 70° anfängt zu schmelzen, sich bei etwa 95° unter Gasentwickelung zersetzt, in Aether, Alkohol, Chloroform und Olivenöl löslich, in Wasser, Glycerin und Petroläther unlöslich ist und sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in seine Componenten spaltet. Wird Thymolformaldehyd in alkoholischer Lösung mit Jodkali und Jod gelinde erwärmt, so entsteht das braungelbe *Jodthymolformaldehyd*, welches in Wasser und Glycerin unlöslich, in Aether, Benzol, Chloroform, Olivenöl und Alkohol löslich ist, sich oberhalb 150° zersetzt und im thierischen Organismus Formaldehyd und Jod abspaltet. *Min.*

A. Classen in Aachen. Verfahren zur Darstellung von löslichen Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd. D.R.-P. Nr. 99378 [II. Zusatz zum Patente Nr. 92259][1]. — Die nach den Verfahren des Patentes Nr. 92259 gewinnbaren Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit *Formaldehyd* sind in allen Lösungsmitteln unlöslich. In Wasser und Glycerin lösliche Producte werden erhalten, wenn man Formaldehyd auf Stärke bezw. Gummiarten unter Druck bei 100 bis 115° einwirken läßt, das Reactionsproduct mit Alkohol reinigt, bei 50 bis 60° trocknet und dann zur Entfernung des freien Formaldehyds wiederholt mit Alkohol auskocht. Die so erhaltenen, löslichen Formaldehydverbindungen spalten wesentlich leichter Formaldehyd ab als die unlöslichen. *Min.*

Kurt Walter. Weitere Untersuchungen über Formaldehyd als Desinfectionsmittel[2]. — Das Hauptergebniß einer großen Reihe vom Verfasser angestellter Versuche läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Man ist nicht im Stande, mittelst Formaldehyd — gleichgültig, nach welcher Methode er entwickelt wird — die Desinfection eines Zimmers und seines ganzen Inhaltes *in einem Acte* durchzuführen. 2. Trotzdem ist das *Formaldehyddesinfectionsverfahren* ein wichtiges Glied in der Reihe der Desinfectionsmaßnahmen. 3. *Strömender* Formaldehyd ist kein *Oberflächen*desinfectionsmittel mehr. 4. Es ist möglich, mittelst *strömender* Formaldehyddämpfe Kleider u. s. f. *wirksam* und *ohne Beschädigung* zu desinficiren. 5. Das geschilderte Verfahren ist technisch verbesserungsfähig. *Kühn.*

Peerenboom. Zum Verhalten des Formaldehyds im geschlossenen Raum und zu seiner Desinfectionswirkung[3]. — *Form-*

---

[1]) Patentbl. 19, 777. — [2]) Zeitschr. Hyg. u. Infect.-Krankh. **26**, 455—475. — [3]) Hyg. Rundsch. **8**, 769—776.

aldehyd, der mittelst des sogenannten Schering'schen Desinfectors in einem geschlossenen Raume gasförmig entwickelt wird, verschwindet alsbald aus der Luft desselben und schlägt sich wegen seiner grofsen Affinität zum Wasser als wässerige Formaldehydlösung auf die Wände und Gegenstände nieder. Daher werden feuchte und *stark* getrocknete Gegenstände am besten desinficirt, erstere, weil das ihnen anhaftende Wasser Formaldehyd anzieht, letztere, weil sie hygroskopisch sind und mit dem Wasser Formaldehyd aufnehmen. Ist das Wasser behindert, sich auf die zu desinficirenden Gegenstände niederzuschlagen, z. B. wenn diese erheblich wärmer sind als die Umgebung, so tritt eine Desinfection nicht ein. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, in dem zu desinficirenden Raume so viel Wasser zu verdampfen, dafs sämmtliche Gegenstände feucht werden. Ferner ist darauf zu achten, dafs die Gegenstände fettfrei sind, weil die Fettschicht die wässerige Formaldehydlösung nicht zur Wirkung kommen läfst. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds benutzte Verfasser die von Romijn [1]) angegebene Methode, welche auf der Fähigkeit des Formaldehyds beruht, in alkalischer Jodlösung 2 At. Jod zu reduciren. Beim Vergleich dieser Methode mit der Bestimmung des Formaldehyds mittelst Ammoniak (Legler'sche Methode) fand Verfasser nahezu übereinstimmende Resultate. *Kühn.*

A. Stift. Ueber die Einwirkung von Formaldehyddampf auf die Keimung von Zuckerrübensamen [2]). — Bei Rübensamen, welche unter einer Glasglocke auf Hürden ausgebreitet 6, 12 und 24 Stunden der Einwirkung des *Formaldehyds* überlassen waren, hatte die Keimfähigkeit keine Einbufse erlitten, während auf Getreidesamen, z. B. Weizen, Roggen, Gerste, Formaldehyd nach den Versuchen von Windisch [3]) schädlich einwirkt. *Kühn.*

G. Grassi und C. Maselli. Ueber einige chlorirte Derivate des Trioxymethylens [4]). — Läfst man auf 50 g Paraformaldehyd (Schmelzp. 152°) 250 g Eisessig von 95 Proc. einwirken, so entsteht die Verbindung $2CH_2:(O.CH_2.OH)_2.11CH_3.COOH$, vom Siedep. 103,5 bis 104°. Durch Einwirkung von Wasser wird dieselbe zerlegt in Essigsäure und *Trioxymethylenhydrat*, $CH_2:(OCH_2.OH)_2$, vom Schmelzp. 107 bis 108°. Mit Salzsäure entsteht die entsprechende *Chlorverbindung*. In verdünnter Lösung zerfällt die Verbindung leicht in Wasser und *Dioxymethylen*, welches

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 18; JB. f. 1897, S. 1386. — [2]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 27, 1—5; Ref. Chem. Centr. 69, I, 895. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 39, 223. — [4]) Gazz. chim. ital. 28, II, 477—500.

jedoch nicht isolirt werden konnte. Trockene Salzsäure wirkt auf Paraformaldehyd bei 130° unter Bildung des *symmetrischen Dichlormethyläthers*, $O:(CH_2Cl)_2$, vom Siedep. 104 bis 106°. Erhöht man die Temperatur auf 180°, so entsteht auch noch das *Methylenchlorhydrin* vom Siedep. 166°. Dasselbe wird durch wasserentziehende Mittel in *Dichlormethyläther* verwandelt. — Leitet man in Trioxymethylenhydrat in Eisessig Salzsäuregas ein, so bildet sich *symmetrisches Dichlormethylal* (Trioxymethylenchlorid), $CH_2:(OCH_2.Cl)_2$, vom Siedep. 102 bis 104°. — Trockenes Natriumacetat verwandelt das Trioxymethylenchlorid in Formaldehyd und *Essigsäuredioxymethyläther*, $O(CH_2.O.CO.CH_3)_2$, vom Siedep. 208 bis 209°. Das erwartete *Trioxymethylenacetat*, $C_7H_{12}O_{16}$, entsteht aus Methylenchlorhydrin und Natriumacetat. — Bei Gegenwart von Chloraluminium condensiren sich Trioxymethylen und Methylenchlorid mit Benzol zu *Diphenylmethan*. Verwendet man dagegen Chlorzink oder Zinkstaub und Salzsäure und gleiche Moleküle Benzol und Methylenchlorid in Schwefelkohlenstofflösung, so entsteht *Benzylchlorid*. *L. H.*

Louis Simon. Eine Farbenreaction des gewöhnlichen Aldehyds [1]). — Ueber diese Arbeit wurde bereits im Vorjahre nach einer anderen Quelle berichtet [2]). *L. H.*

Enrico Rimini. Ueber eine neue Farbenreaction des Aethylaldehyds [3]). — Die Blaufärbung, welche beim Zusammenbringen von Aethylaldehyd, Trimethylamin und Nitroprussidnatrium beobachtet wurde, verdankt ihre Entstehung nicht dem Trimethylamin, sondern dessen Verunreinigungen durch secundäre Basen. Die Färbung tritt mit allen secundären Basen der Fettreihe und jenen von ringförmiger Constitution ein, welche durch völlige Hydrirung den aromatischen Charakter verloren haben. *L. H.*

X. Rocques. Volumetrische Bestimmung des Acetaldehyds [4]). — Verfasser schlägt folgendes Verfahren vor zur Bestimmung des Acetaldehyds: Lösung I: 12,6 reines, trockenes Natriumsulfit werden in 400 ccm Wasser gelöst, dann fügt man 100 ccm Normal-Schwefelsäure hinzu und füllt mit 90 proc. Alkohol zum Liter auf. Am folgenden Tage filtrirt man die ausgeschiedenen Natriumsulfatkrystalle ab. Lösung II: Jodlösung in Jodkalium, so gestellt, dafs 1 ccm 0,0032 ccm Schwefeldioxyd und 0,0032 Acetaldehyd entspricht. Man titrirt Lösung I mit II bei Gegenwart von Stärke.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 297—299. — [2]) JB. f. 1897, S. 1389. — [3]) Ann. chim. farm. 1898, S. 249—251. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 916—919; Compt. rend. 127, 524—526; J. Pharm. Chim. [6] 8, 390—394.

War das verwendete Natriumsulfit rein, so erfordern 10 ccm der Lösung I 20 ccm von II. Um Acetaldehyd in alkoholischer Lösung zu bestimmen, bringt man 10 ccm derselben mit 50 ccm I zusammen und füllt mit 50 proc. Alkohol auf 100 ccm auf und schüttelt. Dann wird vier Stunden im Wasserbade auf 50° erwärmt. Hierauf kühlt man und schüttelt wieder. Gleichzeitig werden 50 ccm der Lösung I in einem anderen Kolben auf 100 ccm mit reinem 50 proc. Alkohol aufgefüllt, umgeschüttelt und beide Kolben bis zum anderen Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. 50 ccm jeder Flüssigkeit werden mit Lösung II titrirt. Ist A die Anzahl Cubikcentimeter der Lösung I, welche von 50 ccm der Vergleichsflüssigkeit und a die Anzahl Cubikcentimeter, welche von der zu titrirenden Flüssigkeit verbraucht wurden, so ist der Gehalt der Lösung an Acetaldehyd $= (A - a) \times 200 \times 0{,}0022$ pro Liter. Enthält die zu titrirende Flüssigkeit weniger als 1 Proc. Acetaldehyd, so werden die Lösungen I und II verdünnt. Bei einem Gehalt von 0,5 Proc. verdünnt man Lösung I mit dem gleichen Volum 50 proc. Alkohol und wendet $^1/_{20}$-Normal-Jodlösung an. Bei einer Flüssigkeit mit 0,1 Proc. Acetaldehyd verdünnt man Lösung I mit 10 Vol. 50 proc. Alkohol und titrirt mit $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung. *L. H.*

X. Rocques. Volumetrische Bestimmung des Acetaldehyds [1]). — Bei Anwendung der vom Verfasser vorgeschlagenen Methode (siehe vorstehendes Referat) wurde beobachtet, dafs die Reaction abhängig ist von der Temperatur. Bei 25 bis 30° braucht sie weniger als 24 Stunden, während sie bei 15° in 48 Stunden noch nicht beendet ist. Es wird deswegen vorgeschlagen, die Lösungen in beiden Kolben in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad zu bringen, nach vier Stunden erkalten zu lassen und dann zu titriren. *L. H.*

Marcel Delépine. Ueber Aldehydammoniak [2]). — Ueber diese Arbeit wurde bereits im Vorjahre aus anderer Quelle berichtet [3]). *L. H.*

de Forcrand. Ueber Aldehydammoniak [4]). — Die Arbeit von Delépine [5]) veranlafst den Verfasser zur Bekanntgabe einiger vor zehn Jahren angestellter Versuche über die Umwandlung dieses Körpers in wässeriger Lösung. Es wurde in zwei Versuchsreihen die Wärmemenge gemessen, welche bei Zersetzung des *Aldehydammoniaks* mittelst Schwefelsäure entwickelt wird. Bei der

---

[1]) Compt. rend. 127, 764—765; J. Pharm. Chim. [6] 8, 497—498. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 15—21. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1389. — [4]) Compt. rend. 126, 248—251. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat.

ersten Versuchsreihe diente als Ausgangsmaterial ein Gemenge von Aldehyd und Ammoniaklösung, bei der zweiten eine Lösung von festem Aldehydammoniak. In Tabellen werden die freigewordenen Wärmemengen mitgetheilt und die Zeiten, nach welchem der Säurezusatz erfolgte. Es ergiebt sich für alle Fälle, dafs nach etwa zwei Monaten ein identischer beständiger Zustand erreicht wird, nämlich das einfache gelöste Imin. Verfasser nimmt an, dafs ursprünglich ein polymerisirtes Iminsulfat entsteht, welches allmählich unter Wärmeabsorption in einfaches Iminsulfat übergeht. *L. H.*

H. Causse. Einwirkung von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin [1]. — *Acetaldehyd* des Handels wurde, mit etwas Schwefelsäure versetzt, destillirt. 25 g des Destillats wurden mit 2 g Phosphor und 100 g Wasser versetzt. Andererseits wurden in 1 Liter Normal-Phosphorsäure 30 g Phenylhydrazin gegeben. Das Ganze blieb einige Tage zusammen stehen und wurde dann nach Zusatz von Thierkohle filtrirt, und die Aldehydlösung hinzugefügt. Aus dem milchigen Gemisch scheidet sich ein rasch krystallisirendes Oel aus. Die klar gewordene Flüssigkeit enthält auf dem Boden des Gefäfses Krystalle, welche bei 99° schmelzen. Dieselben erweisen sich als das Hydrazon des Acetaldehyds, $C_8H_{10}N_2$. Das Oel enthält *Triäthylidendiphenylhydrazin*, $C_{18}H_{22}N_4$, welches bei 109 bis 110° schmilzt. *L. H.*

Alexander Classen in Aachen. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen mit Acetaldehyd oder Paraldehyd. D. R.-P. Nr. 95518 [2]. — Die Verbindungen entstehen, wenn man Stärke oder stärkeähnliche Substanzen (Dextrine, Gummi, Pectinstoffe) bezw. die sie enthaltenden Algen und Flechten mit *Acetaldehyd* oder *Paraldehyd* auf höhere Temperaturen unter Druck erhitzt. Zur Trennung vom überschüssigen Aldehyd werden die Producte mit Alkohol behandelt. Sie sollen besonders zur Behandlung von *Ulcus molle* und von tuberculösen Geschwüren sehr geeignet sein. *Mn.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Aluminiumchlorid und von Chlor in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf wasserfreies Chloral [3]. — Vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung der Resultate einiger früherer Arbeiten des Verfassers [4]. *L. H.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 145—147. — [2]) Patentbl. **19**, 72. — [3]) Compt. rend. **126**, 1519—1522. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 177—185; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1111 f.

A. Mouneyrat. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf wasserfreies Chloral [1]). — In einem gekühlten Glaskolben wurden zu 882 g wasserfreiem Chloral 167 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen gegeben. Die Masse wird nach einiger Zeit fest. Auf dem Wasserbade unter Rückflufskühlung verwandelt sie sich in ein braunes Oel. Gleichzeitig entsteht Salzsäure. Das Oel enthält unangegriffenes Chloral, geringe Mengen *Aethylenperchlorid*, $CCl_2=CCl_2$, und ansehnliche Mengen *Pentachloräthan*, CCl_3-CCl_2H, aufserdem ein Oel von brennendem Geruch. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung: $3\,CCl_3.COH + 2\,AlCl_3 = 3\,CCl_3.CCl_2H + Al_2O_3$. Das zuerst gebildete Pentachloräthan wird durch überschüssiges Chloraluminium in Aethylenperchlorid zerlegt. *L. H.*

Marcel Delépine. Ueber Chloralammoniak [2]). — Das Studium des Aldehydammoniaks [3]) veranlafste den Verfasser, festzustellen, ob das Molekulargewicht des *Chloralammoniaks* wirklich der Schiff'schen Formel $CCl_3.CH(OH)NH_2$ entspricht. Die bei der kryoskopischen Bestimmung gefundenen Werthe entsprechen genau der Formel $CCl_3-CH(OH).NH_2 = 164,5$. *L. H.*

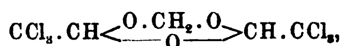
A. Pinner. Ueber Verbindungen von Chloral mit Formaldehyd [4]). — Chloralhydrat löst sich in 40 proc. Formaldehydlösung in grofsen Mengen auf, es findet jedoch selbst nach langer Zeit keine Reaction statt. Bei Gegenwart von Kaliumcarbonat findet Spaltung des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure statt; Zusatz von etwas Salzsäuregas übt anscheinend gar keine Wirkung aus. Beim Einleiten von Formaldehydgas in wasserfreies Chloral scheidet sich fester Metaformaldehyd aus. Löst man 100 g Chloralhydrat in Formaldehydlösung (50 g CH_2O) und fügt concentrirte Schwefelsäure (etwa 60 g) hinzu, so scheidet sich ein dickes, zähes, farbloses Oel aus, welches aus einer leicht wieder in die Componenten zerfallenden Verbindung von Chloral und Formaldehyd besteht. Wendet man jedoch auf 100 g Chloralhydrat etwa 350 g Schwefelsäure an, so verdickt sich die Masse innerhalb zwei bis drei Tagen zu einem dicken Krystallbrei. Die Masse besteht aus drei Verbindungen, einer bei 189° schmelzenden Substanz von der Formel $C_6H_6O_4Cl_6$, einer zweiten bei 129° schmelzenden Verbindung, $C_5H_4O_3Cl_6$, und einer harzigen, nicht näher untersuchten Substanz. Die Reaction nimmt folgenden Verlauf: Der Formaldehyd reagirt als *Methylenglycol*, $CH_2(OH)_2$, und dieses wirkt auf das Chloral zunächst unter Bildung von *Chloralmethylen-*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 260—261. — [2]) Daselbst, S. 171—173. — [3]) Siehe JB. f. 1897, S 1389. — [4]) Ber. 31, 1926—1938.

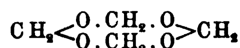
glycolat: $CCl_3.CHO + CH_2(OH)_2 = CCl_3.CH(OH).O.CH_2.OH$, welches mit einem zweiten Molekül Chloral den Körper $CCl_3.CH(OH).O.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$ liefert. Dieses zweite Zwischenproduct verbindet sich mit einem zweiten Molekül Methylenglycol zum Acetal:



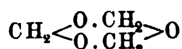
während ein kleinerer Theil durch die concentrirte Schwefelsäure Wasser abspaltet und in die Verbindung,



übergeht. Verfasser schlägt vor, den achtgliedrigen Ring



als *Tetroxan*, und den sechsgliedrigen Ring



als *Trioxin* zu bezeichnen. — *Hexachlordimethyltetroxan*,



wird rein erhalten, wenn man das krystallinische Reactionsproduct aus Chloralhydrat, Formaldehyd und concentrirter Schwefelsäure (siehe oben) absaugt, mit Wasser wäscht, oberflächlich trocknet und zwei- bis dreimal mit dem halben Gewicht Aether auszieht. Der in Aether unlöslich gebliebene Antheil wird am besten aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Es bildet lichtbrechende, durchsichtige, glänzende Prismen vom Schmelzp. 189°, ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fast unzersetzt, indem der Geruch nach Formaldehyd auftritt, ist gegen Alkalien und Säuren beständig und wird in heifser, essigsaurer Lösung durch Chromsäure zu Kohlensäure verbrannt. — *Tetrachlordimethyltetroxan*,



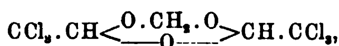
entsteht durch Reduction der Hexachlorverbindung mit Eisessig und Zinkstaub in der Wärme, bildet weifse, feine Nadeln vom Schmelzp. 87°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich, namentlich in der Wärme, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Dioxäthyltetrachlordimethyltetroxan*,



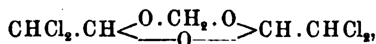
bildet sich durch Erhitzen des Hexachlordimethyltetroxans mit starkem Natriumalkoholat im Rohr auf 100°, schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 114° und bildet in kaltem Alkohol schwer lösliche, kurze, dicke, glänzende, zu Krusten vereinigte Prismen. — *Tetrachlordimethentetroxan*,



entsteht durch kurzes Erhitzen von Hexachlordimethyltetroxan (3 Thle.) mit Kaliumhydroxyd (2 Thle.) und Anilin (10 bis 15 Thle.) auf 150 bis 160°; es krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln oder dicken Prismen, schmilzt bei 106°, ist schwer in der Kälte, leicht in der Hitze in Alkohol, Holzgeist, Petroleumäther u. s. w. löslich. Wendet man bei obiger Reaction auf 1 Thl. Hexachlordimethyltetroxan 2 Thle. Kaliumhydroxyd an, so erhält man oxalsaures Anilin, welches auch entsteht, wenn man das Tetrachlordimethentetroxan mit dem gleichen Gewicht festem Kali und 4 Thln. Anilin zum Kochen erhitzt. — *Chloralmethylenglycolat*, $CCl_3.CH(OH).O.CH_2.OH$, entsteht durch Erhitzen des Hexachlordimethyltetroxans mit alkoholischem Ammoniak auf 200° und bildet dicke Prismen vom Schmelzp. 130°; wird der Körper im Wasserdampfstrom überdestillirt, so erhält man feine, weifse, in Wasser unlösliche, in heifsem Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 95° erweichen, langsam bis 120° schmelzen und obige Zusammensetzung besitzen. — *Hexachlordimethyltrioxin*,

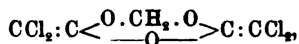


entsteht in kleinerer Menge bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Chloralhydrat in Formaldehyd (siehe oben) und befindet sich in dem ätherischen Auszug des Rohproductes. Man verdampft die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Es bildet durchsichtige, dicke, farblose, rhombische Platten, ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Aceton, leicht in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin, sehr leicht in Aether und Benzol und schmilzt bei 129°. Wird die heifse Lösung des Körpers in Eisessig mit Zinkstaub behandelt, so entsteht *Tetrachlordimethyltrioxin*,

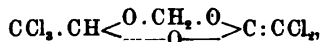


welches, aufser in Wasser, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, lange, dünne und breite Nadeln vom Schmelzp.

67 bis 68° bildet und im Exsiccator unter Verbreitung eines stechenden Geruches verdunstet. — *Tetrachlordimethentrioxin*,



bildet sich beim Kochen des Hexachlordimethyltrioxins mit alkoholischer Kalilauge, krystallisirt in langen, gezackten Blättern, ist in Weingeist, Aceton, Benzol u. s. w., namentlich in der Wärme, leicht löslich, schmilzt bei 75 bis 79°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und zersetzt sich beim Aufbewahren. — *Pentachlordimethyltrioxin*,



entsteht durch Erhitzen des Hexachlordimethyltrioxins mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160°, geht bei der Destillation mit Wasserdampf in farblosen Blättchen und breiten Nadeln leicht über, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmilzt bei 67 bis 69°. — Der oben erwähnte, harzige Körper, welcher aus Chloralhydrat, Formaldehyd und Schwefelsäure entsteht, besitzt die Zusammensetzung $C_5H_6O_4Cl_6$ und ist wahrscheinlich *Dichloralmethylenglycolat*, $CCl_3.CH(OH).O.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$. Er wird durch concentrirte Schwefelsäure auch beim Erwärmen nicht verändert; durch Kochen mit Kalilauge und etwas Alkohol wird er in Oxalsäure und Glycolsäure zerlegt. *Min.*

August Belohoubek. Ueber die Einwirkung der Amine auf Chloralhydrat [1]. — Die zur Erklärung der Wirkungsweise des *Chloralhydrates* im Organismus benützte Umsetzung desselben mittelst Alkalien in Chloroform und Ameisensäure trifft nicht zu, weil der Organismus nicht so viel freie Alkalien besitzt, um medicinale Dosen des Chloralhydrates in dieser Weise zu zerlegen. Die Alkalescenz des Blutes, der Lymphe und der Nervenfeuchtigkeit ist unbestritten organischen Ursprungs, und die Umsetzungen des Chloralhydrates im Organismus werden daher durch organische Basen hervorgerufen, welche sich mit dem Chloralhydrat zu Chloroform, Isocyaniden und zu Kohlenoxyd umsetzen; hierdurch wird die überraschende Wirkungsweise des Chloralhydrates hinreichend erklärt. *Kühn.*

Chemische Fabrik Rhenania in Aachen. Verfahren zur Darstellung von Dimethyläthylcarbinolchloral. D. R.-P. Nr. 99469 [2]. — Amylenhydrat (Dimethyläthylcarbinol) reagirt mit Chloral bei

[1] Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. **36**, 74—78, 98—100. — [2] Patentbl. **19**, 794.

70° nicht übersteigender Temperatur nach der Gleichung: $CCl_3.CHO + (CH_3)_2C(C_2H_5).OH = CCl_3.CH(OH).O.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ unter Bildung von *Dimethyläthylcarbinolchloral*, welches eine ölige, farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch und kühlend brennendem Geschmack bildet. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, mischt sich mit Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und fetten Oelen in jedem Verhältnifs und zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser unter Gasentwickelung. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Tannin und Chloral. D. R.-P. Nr. 98273[1]). — Durch gelindes Erwärmen von *Chloralhydrat* mit Tannin in Gegenwart starker Säure entsteht ein Condensationsproduct, welches ein graubraunes, amorphes, in warmem Wasser leicht lösliches Pulver bildet und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine olivengrüne Färbung giebt. Der Körper ist in Alkohol löslich, in Aether, Chloroform, Benzol und Essigäther unlöslich. *Min.*

August Thalberg. Ueber Propionaldol[2]). — Nach Lieben und Zeisel[3]) entsteht durch Condensation des Propionaldehyds mit Natriumacetat das Methyläthylacroleïn. Durch Behandeln des Aldehyds mit Pottaschelösung nach der bereits von Brauchbar, Franke und Kohn[4]) angewandten Methode hat Verfasser das *Propionaldol*, $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).COH$, dargestellt. Farblose Flüssigkeit, Siedep. 94 bis 96° unter 23 mm Druck, löslich in Wasser, liefert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Propionaldehyd und Methyläthylacroleïn. Das *Oxim*, $C_6H_{13}O_2N$, bildet ein dickes, gelbes Oel vom Siedep. 140° unter 22 mm Druck. Bei der Reduction des Aldols mit Aluminiumamalgam entsteht das *Glycol*, $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.OH$, welches eine farblose, dickliche Flüssigkeit bildet und unter 26 mm Druck bei 125 bis 126°, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 214° siedet. Bei der Oxydation des Aldols mit Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung entsteht neben Propionsäure eine ölige *Oxysäure*, $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).COOH$, welche bei der Oxydation Diäthylketon liefert. Dieses Keton bildet sich auch bei der durchgreifenden Oxydation des Aldols. *Min.*

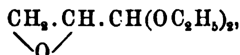
Oscar Piloty und Alfred Stock. Monobromacroleïn und Tribrompropionaldehyd[5]). — *Monobromacroleïn*, C_3H_3OBr. Dasselbe ist bisher nur im polymeren Zustande genauer bekannt und

[1]) Patentbl. 19, 535. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 154—160. — [3]) Daselbst 4, 16; JB. f. 1883, S. 958. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 126, 637, 672; JB. f. 1896, S. 661 ff. — [5]) Ber. 31, 1385—1388.

von Grimaux und Adam[1]) beschrieben worden. Das monomolekulare Product bildet sich neben Essigsäure und Polymeren, wenn durch eine zum Sieden erhitzte Lösung von 80 g Natriumacetat und 100 g Dibrompropionaldehyd in 80 ccm Wasser ein starker Dampfstrom getrieben wird. Man destillirt etwa 100 ccm in den vorgelegten Scheidetrichter ab, in welchem sich das Bromacroleïn als gelbliches Oel ansammelt. Das reine Monobromacroleïn ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von äufserst stechendem, charakteristischem Geruch; die Dämpfe greifen bei längerer Einwirkung die Schleimhäute der Augen, Nase und Athmungsorgane furchtbar an. Der Siedepunkt beträgt 28,5° (corr.) bei 11 mm Druck, 37° (corr.) bei 14 mm Druck, 49° (corr.) bei 27 mm Druck, 111° (corr.) bei 420 mm Druck, etwa 120° (corr.) bei 749 mm Druck; beim Sieden unter gewöhnlichem Druck findet allmähliche Zersetzung statt. Der Aldehyd reagirt neutral auf Lackmus, ist in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich, mischbar mit Aether und Alkohol und reducirt Fehling'sche Lösung stark in der Wärme. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,68. Schon bei 0° macht sich eine Zersetzung durch allmähliche Gelbfärbung bemerkbar. — *Tribrompropionaldehyd*, $C_3H_3OBr_3$, bildet sich aus dem Bromacroleïn durch Bromaddition, stellt eine farblose Flüssigkeit dar und siedet unter 11 mm Druck bei 85,5° (corr.); bei gewöhnlichem Druck siedet er oberhalb 155° unter Bromwasserstoffentwickelung; spec. Gew. 2,51°. Er besitzt schwachen, stechenden Geruch, färbt sich im Lichte langsam gelb, ist in kaltem Wasser schwer löslich und mischbar mit Aether, Benzol, Methyl- und Aethylalkohol (mit diesen beiden unter heftiger Erwärmung). Beim Stehen an freier Luft zieht der Aldehyd Feuchtigkeit an und erstarrt zu geruchlosen, weifsen Täfelchen und Schuppen des *Hydrates*, $C_3H_3OBr_3 + 2H_2O$, welches aus Wasser von 50° in grofsen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 57° krystallisirt, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und in der Wärme Fehling'sche Lösung reducirt. Mit Wasserdampf ist der Aldehyd flüchtig und krystallisirt in der Vorlage als Dihydrat aus. — Das oben beschriebene Bromacroleïn ist als α-Bromacrylaldehyd und das dreifach bromirte Product als $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionaldehyd zu betrachten. Der von Niemilowicz[2]) beschriebene Tribrompropionaldehyd ist wahrscheinlich die $\beta\beta\alpha$-Verbindung. *Mn.*

[1]) Bull. soc. chim. [2] 36, 137; JB. f. 1881, S. 588 ff. — [2]) Monatsh. Chem. 11, 87; JB. f. 1890, S. 1281 f.

A. Wohl. Ueber die Acetale des Acroleïns und des Glycerinaldehyds [1]). — Beim Sättigen eines Gemenges von Acroleïn und Alkohol mit Salzsäuregas entsteht nicht Chlorhydrinäther [2]), sondern das *Diäthylacetal des Chlorpropionaldehyds*, $CH_2Cl.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_3.CHCl.CH(OC_2H_5)_2$. Die Verbindung wird besser als nach Alsberg's Vorschrift so erhalten, daſs man 2 Vol.-Thle. käuflichen absoluten Alkohols unter Eiskühlung mit Salzsäuregas sättigt und unter Umrühren der gekühlten Flüssigkeit langsam 1 Vol.-Thl. Acroleïn zutropfen läſst. Man erhält ein Oel, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnten Säuren sehr leicht verseift wird. Wird das Oel mit dem doppelten Gewicht festem, fein gepulvertem und gesiebtem Kalihydrat allmählich gemischt und das Gemenge aus einer Kupferretorte abdestillirt, so erhält man *Acroleïnacetal*, $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$, welches eine leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch bildet; es ist in Wasser sehr wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar und wird von verdünnter Salzsäure schon in der Kälte gespalten; Siedep. 123,5° bei 762 mm Druck; spec. Gew. 0,854 25 bei 15°. Mit Brom vereinigt sich das Acetal zu Dibromacroleïnacetal, welches durch Kali in Monobromacroleïnacetal verwandelt wird. Acroleïnacetal vereinigt sich bei längerem Stehen mit wässeriger unterchloriger Säure (d. h. einem Gemenge von Chlorkalklösung mit überschüssiger Borsäure) zu *Oxychlorpropionacetal*, $CH_2(OH).CHCl.CH(OC_2H_5)_2$, bezw. $CH_2Cl.CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$, welches ein farbloses, dickflüssiges, wasserlösliches Oel vom Siedep. 126° bei 32 mm Druck bildet. Wird die Substanz über fein gepulvertem Kali unter vermindertem Druck destillirt, so erhält man eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 165° siedet und das *Epihydrinaldehydacetal*,



darstellt; die Verbindung ist in Wasser kaum löslich, wird aber von verdünnten Säuren rasch unter Abspaltung des Alkohols (und Wasseranlagerung?) gelöst. Ebenso läſst sich das Chlor des Oxychlorpropionacetals beim mehrstündigen Kochen mit wässerigem Kaliumcarbonat leicht durch Hydroxyl ersetzen, so daſs das *Acetal des Glycerinaldehyds*, $CH_2(OH).CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$, entsteht, welches sich bequemer aus dem Acroleïnacetal durch Oxydation mit Permanganat direct erhalten läſst. Das Acetal des Glycerin-

[1]) Ber. 31, 1796—1801.— [2]) Vgl. Alsberg, JB. f. 1864, S. 495.

aldehyds stellt ein farbloses, dickes Liquidum dar, von brennendem, nicht süfsem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Siedep. 130° bei 20,7 mm Druck. Von verdünnten Mineralsäuren wird dasselbe sehr leicht gespalten; die erhaltene Lösung reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und liefert mit Phenylhydrazinacetat das *Glycerosazon*, $C_{15}H_{16}ON_4$, vom Schmelzp. 131°. Zur Spaltung des Glycerinaldehydacetals wird dasselbe in der zehnfachen Menge $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure gelöst und zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Aus der von Schwefelsäure befreiten Lösung hinterbleibt der *Glycerinaldehyd* beim Eindampfen in vacuo als farbloser Syrup von süfsem und zugleich bitterem Geschmack; der Aldehyd ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Es gelang nicht die Lösung des Aldehyds durch Hefe in Gährung zu bringen. *Min.*

A. Wohl. Synthese des *r*-Glycerinaldehyds [1]). — Der vom Verfasser als Syrup beschriebene [2]) *Glycerinaldehyd*, $C_3H_6O_3$, läfst sich zum Krystallisiren bringen, wenn der im Vacuum concentrirte Syrup mit einigen Tropfen Wasser verdünnt und im Eisschrank aufbewahrt wird. Der Glycerinaldehyd bildet ein weifses Pulver von weniger süfsem Geschmack als die Lösung und ganz dem Aussehen der bekannten Zucker; er ist nicht hygroskopisch, in Wasser langsam, in Aether und Alkohol kaum löslich und schmilzt unscharf gegen 132°. Bei der Zersetzung durch Erhitzen verbreitet er intensiv den Geruch nach verbranntem Zucker. Die Lösung reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung ergab eine Stunde nach dem Mischen das Mol.-Gew. 164, nach eintägigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Mol.-Gew. 102, nach weiteren zwei Tagen dasselbe statt des berechneten Mol.-Gew. 90. Das läfst mit grofser Wahrscheinlichkeit darauf schliefsen, dafs die Verbindung in krystallisirtem Zustande bimolekular ist, in wässeriger Lösung jedoch allmählich wieder in den einfachen Glycerinaldehyd übergeht. Ob das eine Polymerisationserscheinung (Halbacetalbildung) ist oder etwa mit der Racemie der Substanz zusammenhängt, soll näher verfolgt werden. *Min.*

Adolf Franke und Leopold Kohn. Die Condensationsproducte des Isobutyraldehyds. [Experimentelle Revision der Literatur [3]).] — Bei ihren theilweise mit Brauchbar aus-

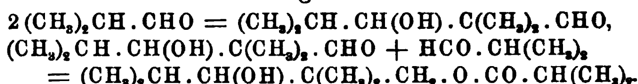
[1]) Ber. 31, 2394—2395. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Monatsh. Chem. 19, 354—375.

geführten Untersuchungen [1]) über die Producte der Condensation des Isobutyraldehyds durch alkalische Agentien konnten die Verfasser nur wenige von den vielen Körpern erhalten, die von anderen Autoren [2]) als Condensationsproducte des Isobutyraldehyds beschrieben wurden. Sie haben deshalb durch eine experimentelle Revision systematisch die ganze Literatur über die Condensation des Isobutyraldehyds auf ihre Richtigkeit geprüft. Sie haben gefunden: 1. dafs der von anderen Autoren erhaltene Körper vom Siedep. 154 bis 157° nur bei Anwendung von rohem, mit Aceton verunreinigtem Aldehyd entsteht; 2. dafs die Zusammensetzung dieses Körpers nicht, wie die früheren Autoren angenommen haben, der Formel $C_{12}H_{22}O_2$, sondern der Formel $C_7H_{12}O$ entspricht; 3. dafs der Körper $C_7H_{12}O$, welcher durch Condensation von Isobutyraldehyd mit Aceton entsteht, mit dem von Barbier und Bouveault [3]) beschriebenen *Isobutylidenaceton*, $(CH_3)_2CH.CH:CH.CO.CH_3$, identisch ist. Das *Oxim* dieses Ketons, $C_7H_{13}ON$, ist eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit vom Siedep. 103° unter 15 mm Druck. Die von Perkin (l. c.) gewonnenen höheren Condensationsproducte, $C_{16}H_{30}O_3$, $C_{20}H_{36}O_4$, $C_{24}H_{44}O_4$ und $C_{28}H_{48}O_3$ sind keine einheitlichen Verbindungen. Durch ihre Versuche glauben die Verfasser bewiesen zu haben, dafs alle anderen, als die von ihnen früher beschriebenen und untersuchten Condensationsproducte des Isobutyraldehyds aus der Literatur desselben zu streichen sind. *Min.*

Max Brauchbar u. Leopold Kohn. Ueber Condensationsproducte der Aldehyde. (III. Mittheilung.) Octoglycolisobutyrat aus Isobutyraldehyd [4]). — Durch Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyroaldehyd im Rohr erhielt Fossek [5]) einen Körper, den er als ein dimolekulares Polymeres mit Sauerstoffbindung betrachtete. Urbain [6]) hat dem Körper, den er durch Behandeln des Aldehyds mit alkoholischem Natron erhalten hat, die Formel $(CH_3)_2CH.CH(OH).CO.CH(CH_3)_2$ zuertheilt. Die Verfasser haben das Molekulargewicht des Körpers nach verschiedenen Methoden wieder bestimmt und gefunden, dafs ihm die Formel eines

[1]) Franke, Monatsh. Chem. 17, 85 u. 672; JB. f. 1896, S. 662 f.; Brauchbar, Monatsh. Chem. 17, 637; JB. f. 1896, S. 661; Brauchbar und Kohn, Monatsh. Chem. 19, 16; vgl. das folgende Referat. — [2]) Pfeiffer, Ber. 5, 699; Urech, Ber. 12, 191 u. 1744; 13, 483, 590; Fossek, Monatsh. Chem. 2, 614; 4, 663; Perkin jun., Chem. Soc. J. 43, I, 90; Urbain, Bull. soc. chim. 13, 1048; JB. f. 1883, S. 950; f. 1890, S. 1143. — [3]) Compt. rend. 120, 1270; JB. f. 1895, S. 1271. — [4]) Monatsh. Chem. 19, 16—55. — [5]) Daselbst 2, 614; JB. f. 1881, S. 593. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1048; JB. f. 1895, S. 1260.

trimolekularen Isobutyraldehyds, $(C_4H_8O)_3$, zukommt. Durch dieses Resultat wird sowohl die von Fossek, als die von Urbain vermuthete Constitution ausgeschlossen. Die Verfasser finden ferner, dafs das Condensationsproduct beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit verdünnter Schwefelsäure sich in Octoglycol und Isobuttersäure spaltet, und dafs es auch durch Erhitzen von Octoglycol mit wasserfreier Isobuttersäure unter Rückflufs erhalten werden kann. Die Spaltung und die Synthese zeigen, dafs das durch Natriumacetat bei 180° entstehende polymere Condensationsproduct des Isobutyraldehyds die Constitution des *primären Octoglycolmonoisobuttersäureesters* besitzt. Seine Bildung erfolgt in zwei Phasen nach den Gleichungen:



$$2\,(CH_3)_2CH.CHO = (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO,$$
$$(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO + HCO.CH(CH_3)_2$$
$$= (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.O.CO.CH(CH_3)_2.$$

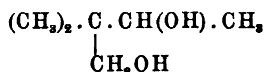
Das Condensationsproduct bildet ein farbloses, nicht leicht bewegliches Oel, von mildem, angenehm würzigem Geruche und bitterem Geschmack; es siedet bei 127° unter 14 mm Druck, bei 250 bis 252° unter 760 mm Druck und besitzt das spec. Gew. 0,9438 bei 15,7°. Es reagirt nicht mit Hydroxylamin, bleibt beim Behandeln mit Reductionsmitteln (Eisenfeile in essigsaurer, Aluminiumamalgam in alkoholischer Lösung) unangegriffen und giebt ein Acetylderivat, welches aber nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Bei der Oxydation des Condensationsproductes $C_{12}H_{24}O_3$ mit Permanganat in saurer Lösung bei Zimmertemperatur entstehen neben verschiedenen Säuren zwei neutrale Producte, welche durch mehrfache Fractionirung im Vacuum getrennt werden. Das *Oxydationsproduct* $C_{12}H_{22}O_3$ siedet bei 135° unter 17 mm Druck, giebt kein Acetylderivat und spaltet beim Kochen mit Kalkwasser Isobuttersäure ab. Das zweite *Oxydationsproduct*, $C_{12}H_{24}O_5$, ist ein dickes, farbloses Oel und siedet bei 156 bis 160° unter 17 mm Druck. *Min.*

Moriz Lilienfeld und Siegfried Taufs. Ueber das Aldol und Glycol aus Isobutyr- und Acetaldehyd [1]. — Das von Fossek und Swoboda [2] erhaltene und als Methylisopropyläthylenglycol bezeichnete Condensationsproduct aus *Isobutyr- und Acetaldehyd* hat sich bei genauerer Untersuchung als ein primär-secundäres β-Glycol erwiesen. Da nach der Methode von Fossek und Swoboda das Glycol immer in schlechter Ausbeute erhalten wurde, so stellten die Verfasser zunächst das Aldol der beiden Aldehyde

---

[1]) Monatsh. Chem. 19, 77—89. — [2]) Daselbst 11, 389; JB. f. 1890, S. 1143.

dar, welches bei der Reduction das Glycol in guter Ausbeute lieferte. Zur Darstellung des *Aldols*, $C_6H_{12}O_2$, wird das äquimolekulare Gemisch der Aldehyde mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Pottasche behandelt. Das Aldol bildet ein farbloses, dickes Oel vom Siedep. 88 bis 90° unter 22 mm Druck; es besitzt einen angenehmen, an Acetaldehyd erinnernden Geruch, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und giebt beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung auf 80 bis 90° im Rohr ein Gemisch von Isobutyr- und Crotonaldehyd. Das *Oxim* des Aldols, $C_6H_{13}O_2N$, bildet ein farbloses, zähflüssiges Oel, siedet unter 19 mm Druck bei 137 bis 139° und geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130 bis 140° im Rohr in das Acetylderivat des entsprechenden Nitrils (Siedep. 105° unter etwa 16 mm Druck) über. Durch Erhitzen des acetylirten Nitrils mit concentrirtem wässerigem Kali wird die entsprechende *Oxysäure*, $C_6H_{12}O_3$, gewonnen, welche ein dickes, gelbliches Oel bildet, ein Baryumsalz, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, liefert, in Wasser schwer löslich ist und auch durch Oxydation des Aldols oder Glycols entsteht. Neben der Oxysäure erhält man beim Behandeln des Aldols mit Kaliumpermanganat flüchtige Säuren und Isopropylmethylketon. Das durch Reduction des Aldols mit Aluminiumamalgam entstehende *Glycol*, $C_6H_{14}O_2$, erwies sich identisch mit dem durch Condensation der Aldehyde mit alkoholischem Kali entstehenden und stellt ein dickes, wasserhelles Oel von brennendem Geschmack dar; es siedet unter 21 mm Druck bei 118°. Dem Glycol kommt wahrscheinlich die Constitutionsformel:



zu. Die Constitution der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol entstehenden Körper konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. *Min.*

Moriz Lilienfeld und Siegfried Taufs. Ueber das Glycol und Aldol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd [1]. — Nach Lieben [2] sind die von Fossek [3] aus Isobutyraldehyd erhaltenen Glycole nicht, wie dieser Chemiker annimmt, als α-disecundäre, sondern als primär-secundäre β-Glycole anzusehen. Um diese Frage in einem speciellen Falle zu entscheiden, untersuchten die Verfasser das aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd entstehende, bereits von Fossek dargestellte Glycol, $C_9H_{20}O_2$, vom Schmelzp. 79 bis 80°

[1]) Monatsh. Chem. 19, 61—76. — [2]) Daselbst 17, 68; JB. f. 1896, S. 659. — [3]) Monatsh. Chem. 11, 383; JB. f. 1890, S. 1143.

und Siedep. 231 bis 232°. Bei der Oxydation des Glycols mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entsteht neben einem mit Wasserdampf flüchtigen *Keton*, $C_8H_{16}O$, vom Siedep. 135 bis 137° eine *Oxysäure*, $C_9H_{18}O_3$, welche Krystalle vom Schmelzp. 69 bis 70° bildet, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich ist und bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure neben dem oben erwähnten Keton Isobutter- und Isovaleriansäure giebt; verdünnte Schwefelsäure wirkt bei 140 bis 150° spaltend auf die Oxysäure ein. Das Silbersalz der letzteren, $C_9H_{17}O_3Ag$, krystallisirt in weifsen, glänzenden Blättchen. Diese Thatsachen zeigen, dafs der Reactionsverlauf bei der Condensation der beiden Aldehyde zum Glycol nach Lieben's Auffassung vor sich geht: $2(CH_3)_2.CH.COH + (CH_3)_2.CH.CH_2.COH + KOH = (CH_3)_2.CH.COOK + (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2OH$. Die Verfasser untersuchten auch die zwei von Fossek durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol erhaltenen, isomeren Producte. Der niedrig siedende Körper giebt kein Oxim und bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 120 bis 140° unverändert; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt er nur flüchtige Säuren, deren Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte. — Bei der Einwirkung von Pottasche oder festem Kali auf das äquimolekulare Gemisch von Isobutyr- und Isovaleraldehyd entsteht ein öliges, unbeständiges *Aldol* von der Formel $(CH_3)_2.C(COH).CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$, welches ein öliges *Oxim*, $C_9H_{19}O_2N$, vom Siedep. 150 bis 152° unter 20 mm Druck giebt. Bei der Reduction des Aldols mit Aluminiumamalgam entsteht das oben beschriebene Glycol; bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung erhält man neben dem Keton $C_8H_{16}O$ die oben erwähnte Oxysäure, $(CH_3)_2.C(COOH).CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$, vom Schmelzp. 69 bis 70°. *Min.*

Adolf Franke. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Isobutyraldol[1]). — Das vom Verfasser und Brauchbar[2]) zuerst dargestellte *Aldol aus Isobutyraldehyd*, $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$, zerfällt beim Erhitzen mit einer wässerigen, 50proc. Hydrazinhydratlösung unter Bildung von Isobutyraldehyd, welcher mit dem Hydrazinhydrat nach der Gleichung: $2(CH_3)_2CH.CHO + NH_2.NH_2.H_2O = (CH_3)_2CH.CH:N.N:CH.CH(CH_3)_2 + 3H_2O$, das *Isobutyraldazin*.

[1]) Monatsh. Chem. 19, 524—535. — [2]) Daselbst 17, 643 u. 672; JB. f. 1896, S. 661 ff.

$C_8H_{16}N_2$, liefert. Das Aldazin kann auch durch Behandeln des Isobutyraldehyds mit Hydrazinhydratlösung unter Kühlung erhalten werden. Es bildet ein dickes, gelbes, widerlich riechendes Oel vom Siedep. 163 bis 165°. Das Chlorhydrat des Aldazins, $C_8H_{16}N_2 . HCl$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 149°; das Chloroplatinat schmilzt bei 146° unter Zersetzung; die Silbernitratverbindung, $C_8H_{16}N_2 . AgNO_3$, ist in warmem Wasser leicht löslich. Das Aldazin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Isobutyraldehyd und Hydrazin. Bei der Reduction des Aldazins mit Natrium und Alkohol entsteht als Hauptproduct Isobutylamid und in geringerer Menge das *Diisobutylhydrazin*, $(CH_3)_2CH . CH_2 . NH . NH . CH_2 . CH(CH_3)_2$, welches ein wasserhelles, stark alkalisch reagirendes Oel von intensivem Amingeruch bildet, bei 170 bis 175° siedet und ein krystallisirtes Chlorhydrat, $C_8H_{20}N_2 . 2HCl$, vom Schmelzp. 175° liefert. Das freie Hydrazin reducirt rasch ammoniakalische Silberlösung und giebt deutlich Carbylaminreaction. Wird das Chlorhydrat des Isobutyraldazins mit verdünnter wässeriger Natronlauge zersetzt, so erhält man nicht das Aldazin zurück, sondern ein farbloses, nach Campher riechendes Oel vom Siedep. 192°. Der neue Körper stellt ein *Isomeres des Aldazins* dar, giebt kein krystallisirtes Chlorhydrat, verbindet sich nicht mit Silbernitrat und liefert beim Kochen mit Säuren nicht Aldehyd und Hydrazin, sondern ganz andere, noch nicht näher untersuchte Producte. *Min.*

C. A. Lobry de Bruyn. Einwirkung von Wasser auf Dibromacroleïn [1]). — Es wird über Versuche berichtet, die zu einer Synthese des *Glycerinaldehyds* geführt haben. 0,6858 g Dibromacroleïn wurden mit 200 ccm Wasser am Rückflufskühler im Wasserbade erhitzt. Es setzen sich 97 Proc. Dibromacroleïn in folgender Weise um: $CH_2Br . CHBr . CHO + 2H_2O = CH_2OH . CHOH . CHO + 2HBr$. Der Eindampfrückstand reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin gelbe Nadeln vom ungefähren Schmelzpunkt des Glycerinosazons. Beim mehrtägigen Stehen bildet sich ein Polymerisationsproduct. *L. H.*

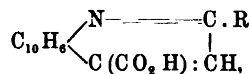
L. Claisen. Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd [2]). — Durch Behandlung des Acetals des Acroleïnbromids, $CH_2Br . CHBr . CH(OC_2H_5)_2$, mit alkoholischem Kali erhält man leicht das *Diäthylacetal des Propargylaldehyds*, $CH : C . CH(OC_2H_5)_2$, welches ein farbloses, in Wasser unlösliches, zugleich süfslich und campherartig riechendes Oel vom Siedep. 139 bis 141° bildet und

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 259—262. — [2]) Ber. 31, 1021—1023.

ein weifses, feinnadeliges Silbersalz, $CAg : C.CH(OC_2H_5)_2$, liefert. Das *Dimethylacetal* siedet bei 110°. Der *Propargylaldehyd*, $CH : C.COH$, aus den Acetalen durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, ist ein dünnflüssiges, in Wasser leicht lösliches Liquidum vom Siedep. 59 bis 61°, welches Nase und Augen noch stärker reizt als Acroleïn. Es giebt mit Anilin ein Anilid, mit Hydrazin ein gelbes Hydrazon, mit ammoniakalischem Silbernitrat eine weifse, mit ammoniakalischem Kupferchlorür eine orangefarbene Fällung. — Das Acetal des Monobromzimmtaldehyds, $C_6H_5.CH : CBr.CH(OC_2H_5)_2$, wandelt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali in das *Diäthylacetal des Phenylpropargylaldehyds*, $C_6H_5.C : C.CH(OC_2H_5)_2$, um, ein farbloses Liquidum vom Siedep. 148° bei 14 mm Druck. Durch Erwärmen des Acetals mit verdünnter Schwefelsäure entsteht der freie *Phenylpropargylaldehyd*, welcher durch Ueberführung in die schwer lösliche Natriumbisulfitverbindung gereinigt wird. Er ist ein farbloses Oel von durchdringendem Geruch, siedet bei 118° unter 17 mm Druck und zersetzt sich beim Kochen unter gewöhnlichem Druck mit reichlicher Entbindung von Kohlenoxyd. In der wässerigen Lösung des Propargylaldehyds wird durch Natronlauge ein starkes Aufbrausen von Acetylengas bewirkt, während ameisensaures Salz in Lösung geht: $CH : C.COH + HONa = CH : CH + H.CO_2Na$. Entsprechend wird Phenylpropargylaldehyd durch Schütteln mit Natronlauge glatt in Phenylacetylen und Natriumformiat gespalten.

Min.

O. Doebner. Zur Kenntnifs des Citrals [1]). — Zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen hat Verfasser vor einigen Jahren eine Reaction empfohlen [2]), welche darin besteht, dafs das zu prüfende Oel mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung einige Stunden erhitzt wird, wobei in Anwesenheit eines Aldehyds die entsprechende α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäure,



sich krystallinisch ausscheidet. Verfasser hat diese Reaction wieder verwerthet, um eine gröfsere Zahl von ätherischen Oelen auf Citral zu prüfen und auch annähernd quantitativ den Citralgehalt der betreffenden Oele zu bestimmen. Es wurde festgestellt, dafs das Lemongrasöl von Andropogon citratus etwas 80 bis 82 proc. Citral enthält, dafs der Citralgehalt des Citronenöles — von Citrus

[1]) Ber. 31, 1888—1896. — [2]) Ber. 27, 352 u. 2020; JB. f. 1894, S. 1066, 2103.

limonum — 7 bis 8 Proc. beträgt, dafs dagegen die sämmtlichen übrigen citralhaltigen Oele nur ganz unerhebliche Mengen dieses Aldehyds enthalten. In den citralhaltigen Oelen von reicherem Gehalt scheidet sich beim Digeriren mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung die bei 197° schmelzende *Citryl-β-naphtocinchoninsäure* in gelben Blättern aus. In den citralarmen Oelen scheidet sich, neben wenig Citryl-β-naphtocinchoninsäure, als Hauptproduct die aus Brenztraubensäure und β-Naphtylamin allein entstehende α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 310° aus. Sind neben Citral noch andere Aldehyde zugegen, dann erhält man ein Gemisch von α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren. Lemongrasöl liefert bei Behandlung mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin fast *ausschliefslich* die bei 197° schmelzende Citryl-β-naphtocinchoninsäure; es geht daraus hervor, dafs Lemongrasöl aufser Citral weder einen dem letzteren isomeren, noch einen anderen Aldehyd in gröfserer Menge enthält. Da das Citral optisch inactiv ist, so mufs die optische Activität — Linksdrehung — des Lemongrasöles mithin von anderen, nicht aldehydartigen Substanzen herrühren. — Nach der Angabe des englischen Patents Nr. 26350 von Fritzsche und Co. soll aus Lemongrasöl und Aceton durch Erwärmen mit Alkohol und Chlorkalklösung ein anderes Product als Pseudoionon entstehen; dieses Product soll bei Behandlung mit Natriumbisulfat nicht in Ionon, sondern in ein oder mehrere andere Ketone, $C_{13}H_{20}O$, übergehen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde vom Verfasser das aus Lemongrasöl nach dem Chlorkalkverfahren dargestellte Pseudoketon mit dem Pseudoionon, ferner das aus ersterem durch Behandlung mit Natriumbisulfat gewonnene Veilchenketon mit dem Ionon aus Citral genau verglichen, und es konnte ihre Identität in beiden Fällen festgestellt werden. Die Angabe des oben erwähnten englischen Patentes, dafs das künstliche Veilchenöl kein Ionon enthalte, sondern von letzterem wesentlich verschieden sei, mufs demnach als unzutreffend bezeichnet werden. *Min.*

O. Doebner. Zur Kenntnifs des Citrals [1]. — Wie Verfasser früher [2] gezeigt hat, ist in dem Lemongrasöl, dem ätherischen Oel von Andropogon citratus, das Citral, $C_{10}H_{16}O$, der einzige in gröfserer Menge, von etwa 80 bis 82 Proc., vorhandene Aldehyd. Nach den Angaben von W. Stiehl [3] enthält dagegen das Lemongrasöl mindestens drei verschiedene Aldehyde $C_{10}H_{16}O$, nämlich

[1] Ber. 31, 3195—3197. — [2] Vgl. vorstehendes Referat. — [3] J. pr. Chem. [2] 58, 51.

1. Citral (Geranial) (etwa 10 Proc.), 2. Citriodoraldehyd (40 bis 50 Proc.) und 3. Allolemonal (25 bis 30 Proc.). Die Naphtocinchoninsäure aus Citriodoraldehyd (Siedep. 108 bis 109° bei 12 mm Druck) soll den Schmelzp. 204°, die aus Allolemonal (Siedep. 117,5 bis 119° bei 12 mm Druck) den Schmelzp. 235° besitzen. Auch sollen die übrigen physikalischen Constanten dieser Aldehyde, specifisches Gewicht, Brechungsvermögen, Drehungsvermögen wesentlich differiren. Verfasser hat die von Stiehl mitgetheilten Resultate experimentell geprüft und Präparate untersucht, welche von Stiehl herstammten. Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dafs weder im Citriodoraldehyd, noch in dem Allolemonal Stiehl's ein anderer Aldehyd, als Citral, aufgefunden werden konnte. Es mufs mithin, wie dies auch von Semmler[1]) bestätigt worden ist, den früheren Angaben des Verfassers entsprechend, das Citral als der einzige in gröfserer Menge im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd angesehen werden. *Min.*

F. W. Semmler. Ueber Citral (Geranial) und Lemongrasöl[2]). — Nach Stiehl[3]) ist der bisher als *Citral* angesprochene Körper kein einheitlicher; er behauptet, dafs sich neben dem Geranial mindestens zwei Aldehyde, der Citriodoraldehyd und das Allolemonal im sogenannten „Citral", also auch im Lemongrasöl, vorfinden. Verfasser hat nun gefunden, dafs sich auch der Citriodoraldehyd vollständig in eine echte Sulfonsäureverbindung überführen läfst, wenn man einen Ueberschufs von Bisulfitlösung anwendet; damit fällt der von Stiehl als wesentlich betonte Unterschied zwischen Citriodoraldehyd und Geranial fort; hierzu kommt, dafs auch die β-Naphtocinchoninsäure, sowohl aus dem vermeintlichen Citriodoraldehyd, als auch aus dem Geranial nach genügendem Umkrystallisiren genau denselben, um 200° liegenden Schmelzpunkt zeigt. Reinigt man das Allolemonal dadurch, dafs man es mehrere Male an Bisulfit bindet, so kommt man zu einem Oel, welches alle Eigenschaften des Geranials zeigt und die um 200° schmelzende β-Naphtocinchoninsäure liefert; der gereinigte Aldehyd ist ferner optisch inactiv. Das Allolemonal ist also ein Gemisch von Geranial und optisch activen Körpern; diese letzteren sieden jedoch höher und sind auch keine Aldehyde, haften der Bisulfitverbindung aber hartnäckig an, namentlich in der Kälte. Verfasser erklärt, dafs er, trotz der Arbeit von Stiehl, die Identität des

---

[1]) Vgl. folgendes Referat. — [2]) Ber. 31, 3001—3003. — [3]) J. pr. Chem. [2] 58, 51.

Citrals mit dem von ihm selbst durch Oxydation des Geraniols erhaltenen Geranial aufrecht erhält. *Min.*

Ferd. Tiemann. Zur Geschichte des Citrals [1]). — In einer Reihe von Mittheilungen hat Verfasser früher versucht, auf Grund der vorliegenden Thatsachen die chemische Natur des *Citrals* und der dazu in Beziehung stehenden Verbindungen der Terpengruppe darzulegen. Um den Ueberblick über das Gebiet des Citrals und eine Orientirung auf demselben noch weiter zu erleichtern, hat er in der vorliegenden Abhandlung die diesbezügliche Literatur zusammengestellt und den Bericht in folgende Capitel eingetheilt: 1. Natürlich vorkommendes Citral und Citral aus Geraniol. 2. Citral aus Linalool. 3. Beziehungen des Citrals zu den Alkoholen des Rosenöles und der Pelargoniumöle. 4. Bestandtheile des Lemongrasöles. 5. Doebner's Citralprobe. 6. Constitution des Citrals. 7. Semicarbazone des Citrals. Da die Referate chronologisch registrirt sind, entsprechen die Capitel nicht immer scharf ihrem Titel. *Min.*

Ferd. Tiemann. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Citrals [2]). — Wie O. Doebner [3]) gezeigt hat, entsteht beim Kochen von Citral mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung aufser der Citryl-β-naphtocinchoninsäure und der α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure noch eine neutrale, um 230 bis 232° schmelzende Substanz, welche nach Verfasser als das *β-Naptalid der Methyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{25}H_{18}ON_2$, anzusprechen ist. Bei der Doebner'schen Citralprobe erhält man etwa 46 Proc. der theoretischen Ausbeute an Citryl-β-naphtocinchoninsäure. Fehlt bei der Reaction zwischen Citral, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin an Citral, so erhält man ein Gemisch von Citryl-β-naphtocinchoninsäure, Methyl-β-naphtocinchoninsäure und dem oben erwähnten Körper vom Schmelzp. 232°. Bezüglich der Isolirung der reinen Citryl-β-naphtocinchoninsäure aus dem Gemisch vergleiche das Original. Die Citryl-β-naphtocinchoninsäure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 199 bis 200°. Bei Anwendung der Doebner'schen Probe auf citralhaltige ätherische Oele beträgt die Ausbeute an Citryl-β-naphtocinchoninsäure gewöhnlich nur 80 bis 85 Proc. vom Gewicht des darin vorhandenen Citrals. Wenn bei der Probe sich ein Gemenge der drei oben erwähnten Körper abscheidet, so kann man aus der Menge der in reinem Zustande isolirten Citryl-β-naphtocinchoninsäure keinen

[1]) Ber. 31, 3278—3296. — [2]) Daselbst, S. 3324—3340. — [3]) Daselbst, S. 3195; dieser JB., S. 1261.

Rückschlufs mehr auf den Procentgehalt des untersuchten ätherischen Oeles an Citral ziehen. Mittelst der Doebner'schen Probe hat Verfasser verschiedene Citralpräparate geprüft und festgestellt, dafs alle Präparate in annähernd gleichen Quantitäten dieselbe Citryl-β-naphtocinchoninsäure liefern. In einem Gemisch von Citral mit Citronellal kann man mittelst der Doebner'schen Probe mit Sicherheit noch 10 Proc. Citronellal nachweisen [1]); bei Anwesenheit von nur 5 Proc. Citronellal in dem Gemisch wird der Nachweis des Citronellals schwieriger. *Citralidencyanessigsäure*, $C_9H_{15}.CH:C(CN).CO_2H$, entsteht, wie A. Strebel gefunden hat, durch alkalische Condensation von Citral mit Cyanessigsäure und wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in gelben Krystallen vom Schmelzp. 122° erhalten. Durch Schütteln mit einer wässerigen, alkalischen Lösung von Cyanessigsäure ist citralhaltigen, ätherischen Oelen das Citral leicht und vollständig zu entziehen. Aus der alkalischen Lösung wird das gebildete Condensationsproduct durch Ansäuern fast quantitativ abgeschieden. *Semicarbazone des Citrals.* Citral liefert beim Behandeln mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung immer ein Gemisch isomerer Semicarbazone. Nach den Beobachtungen von G. Lemme erhält man aus den verschiedenen Citralpräparaten in guter Ausbeute ein constant bei 164° schmelzendes Semicarbazon, $C_{10}H_{19}ON_3$, wenn man in eisessigsaurer Lösung auf Citral direct Semicarbazidchlorhydrat, ohne Zusatz von Natriumacetat, wirken läfst. Aus der von diesem Semicarbazon abfiltrirten, eisessigsauren Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser, Uebersättigen mit Natriumcarbonat und Ausäthern in geringer Menge ein Citralsemicarbazon gewonnen, welches aus Methylalkohol in constant bei 171° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mischt man bei 164° schmelzendes Semicarbazon mit 6 bis 10 Proc. des bei 171° schmelzenden Semicarbazons, so schmilzt das Gemenge um 135° und zeigt nach dem Umkrystallisiren den zwischen 130 und 171° schwankenden Schmelzpunkt der aus Citral mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat direct erhaltenen Semicarbazongemische. Die Zersetzung der Citralsemicarbazone erfolgt am besten, wenn die concentrirte, alkoholische, mit der äquivalenten Menge an saurem schwefelsaurem Kalium oder auch 10proc. Schwefelsäure versetzte Lösung der Citralsemicarbazone der Destillation im Dampfstrom unterworfen wird. Dabei werden 70 bis 80 Proc. des

---

[1]) Vgl. Doebner, Ber. 27, 354, 2026; JB. f. 1894, S. 1066, 2103.

abgespaltenen Citrals in Cymol bezw. dem Cymol nahestehende cyklische Derivate des Citrals übergeführt. Zur quantitativen Bestimmung des Citrals in einer citralhaltigen Mischung kann man das Citral der Mischung in Form von Citralidencyanessigsäure entziehen oder daraus als normale Natriumbisulfitdoppelverbindung abscheiden, oder endlich durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat in das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium überführen. Diese Bestimmungsmethoden werden ausführlich beschrieben. Bei der Untersuchung des nämlichen rectificirten Lemongrasöles nach den drei Methoden wurden folgende Resultate erhalten:

	Cyanessigsäuremethode	Natriumbisulfitmethode	Natriumsulfit-Natriumbicarbonatmethode
Nichtaldehydische Bestandtheile	18 Proc. citralfrei	24 Proc. noch etwas citralhaltig	20 Proc. noch schwach citralhaltig
Citral a) Differenzbestimmung .	82 Proc.	76 Proc.	80 Proc.
Citral b) Directe Bestimmung .	75,44 Proc.	65 „	77,5 Proc.
Citralverlust bei der directen Bestimmung	6,56 Proc.	11 „	2,5 „

Handelt es sich um die Bestimmung der nicht aldehydischen Bestandtheile eines ätherischen Oeles und die Charakterisirung des vorhandenen Aldehyds als Citral, so giebt, wie obige Tabelle zeigt, die Cyanessigsäuremethode die genauesten Resultate. Zur directen Bestimmung des Citrals in einem ätherischen Oele bedient man sich zweckmäfsig der Natriumsulfit-Natriumbicarbonatmethode. *Min.*

Ferd. Tiemann. Ueber Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Zimmtaldehyds, des Citronellals und des Citrals [1]). — Wie die Untersuchungen mehrerer Forscher [2]) gezeigt haben, addiren die organischen Verbindungen, welche doppelte Bindungen enthalten, unter geeigneten Bedingungen die Elemente der schwefligen Säure unter Bildung von Sulfosäuren, welche unter Abspaltung von schwefliger Säure bald leicht, bald schwierig zerlegbar sind. Durch eine Arbeit von W. Stiehl [3]) veranlafst, hat Verfasser die

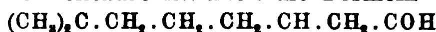
[1]) Ber. 31, 3297—3324. — [2]) Vgl. die Zusammenstellung der Literatur im Original. — [3]) J. pr. Chem. [2] 58, 51.

Hydrosulfonsäurederivate [1]) des Zimmtaldehyds, des Citronellals und des Citrals näher untersucht. Die Annahme Stiehl's, dafs nicht der aus der normalen, aus Lemongrasöl bereiteten Natriumbisulfitdoppelverbindung abscheidbare Aldehyd, sondern derjenige Aldehyd, welcher sich aus der in Lösung gegangenen Sulfonsäure durch Alkalilauge in Freiheit setzen lasse, der ursprünglich im Lemongrasöl vorhandene Aldehyd sei, steht im Gegensatz zu der allgemeinen Erfahrung, dafs aus der Natriumbisulfitverbindung eines Aldehyds durch Zerlegung mittelst Natriumcarbonats bei gewöhnlicher Temperatur immer der ursprüngliche Aldehyd regenerirt wird. Die Versuche mit Zimmtaldehyd und Citronellal wurden von Paul Krüger, die mit Citral von Georg Lemme ausgeführt. Die von diesen Chemikern erhaltenen Resultate wurden von J. Marwedel und H. Tigges controlirt. *Hydrosulfonsäurederivate des Zimmtaldehyds*, $C_6H_5.CH(SO_3Na).CH_2.COH$ oder $C_6H_5.CH_2.CH(SO_3Na).COH$. Bei Wiederholung der Versuche von Heusler [2]) über Zimmtaldehydhydrosulfonsäure konnte P. Krüger die Resultate dieses Chemikers bestätigen. Nach Beobachtungen von G. Lemme erfolgt die Anlagerung der schwefligen Säure an eine Aethylenbindung, wenn man nicht Alkalibisulfit, $RHSO_3$, sondern Alkalisulfit, R_2SO_3, auf die betreffende ungesättigte Verbindung bei Gegenwart von Wasser einwirken läfst. Nöthig ist es aber, dafs das nach der Gleichung: $RCH:CH.R + Na_2SO_3 + H_2O = RCH(SO_3Na).CH_2.R + NaOH$ frei werdende Natronhydrat sofort, mindestens durch Kohlensäure, gebunden wird. Die gleichen Bedingungen sind gegeben, wenn man Alkalibisulfit in Gegenwart einer geringen Menge von Alkalisulfit auf die ungesättigten Verbindungen einwirken läfst. Ueberschichtet man Zimmtaldehyd mit einer 20- bis 25 proc. Lösung von secundärem Natriumsulfit, $Na_2SO_3 + 7H_2O$, und leitet Kohlensäure ein, so geht bei Anwendung von etwas mehr als 2 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. Zimmtaldehyd letzterer vollständig in Lösung. Die Auflösung des Aldehyds erfolgt auch beim Schütteln mit einer wässerigen Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat. Wird die erhaltene Lösung mit Aether überschichtet, mit Natronlauge übersättigt und geschüttelt, so werden daraus direct etwa 75 Proc. des angewandten Zimmtaldehyds in Freiheit gesetzt. Eine Ab-

[1]) Als Hydrosulfonsäurederivate der ungesättigten organischen Verbindungen bezeichnet Verfasser diejenigen Substanzen, welche durch Anlagerung der schwefligen Säure, H_2SO_3, oder des Natriumbisulfits, $NaHSO_3$, an ihre doppelten Bindungen entstehen. — [2]) Ber. 24, 1805; JB. f. 1891. S. 1466.

scheidung der Verbindung, $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).SO_3Na$, wurde nicht beobachtet. — *Hydrosulfonsäurederivate des Citronellals.* Bei der Einwirkung von freier schwefliger Säure auf Citronellal findet stürmische Reaction statt. Dabei wird das Citronellal zunächst in Isopulegol bezw. Pulegol übergeführt; das aus diesem entstehende Hydrosulfonsäurederivat geht dann unter Abspaltung von schwefliger Säure und Wasser in ein cyklisches Terpen bezw. ein Polymerisationsproduct desselben über. Die *normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(OH).SO_3Na$, wird erhalten, wenn man die käufliche, mittelst eines Stromes durchgesaugter Luft von überschüssiger, schwefliger Säure befreite Natriumbisulfitlösung unter Eintragen von Eisstücken mit Citronellal schüttelt. Die Verbindung löst sich in Wasser und läfst sich durch concentrirte Kochsalzlösung aussalzen; durch Sodalösung und auch durch Alkalihydrat wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ gespalten. Beim Behandeln der wässerigen Lösung der Doppelverbindung mit Phenylhydrazinacetat entsteht das ölige Phenylhydrazon des Citronellals, $C_9H_{17}.CH:N.NH.C_6H_5$; mit Semicarbazidchlorhydrat erhält man das *Semicarbazon*, $C_9H_{17}.CH:N.NH.CO.NH_2$, welches sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, kaum in Wasser löst und aus Chloroform-Ligroin in Blättchen vom Schmelzp. 84° krystallisirt. Die Bildung des Phenylhydrazons und Semicarbazons zeigt, dafs in der Doppelverbindung die Elemente des Natriumbisulfits sich mit der Gruppe COH vereinigt haben. Das *Dihydrosulfonsäurederivat des Citronellals von der Formel* $C_9H_{18}(SO_3Na).CH(OH).SO_3Na$ entsteht beim Erwärmen des freien Citronellals oder der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung mit Natriumbisulfitlösung, welche etwas Natriumsulfit enthält. Es bildet eine an der Luft sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Das *Hydrosulfonsäurederivat des Citronellals von der Formel* $C_9H_{18}(SO_3Na).COH$ wird erhalten, wenn man die Auflösung des dihydrodisulfonsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge erwärmt, Kohlensäure einleitet, zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Die krystallinische, ebenfalls hygroskopische Verbindung spaltet mit Natronlauge selbst bei Siedetemperatur kein Citronellal ab. Beim Einleiten eines Kohlensäurestromes in eine Emulsion von Citronellal in Natriumsulfitlösung entsteht vorübergehend die normale, schwer lösliche Natriumbisulfitdoppelverbindung. Daraus geht hervor, dafs die Bedingungen, unter denen die Elemente des Natriumbisulfits sich entweder an die Aldehydgruppe oder an die doppelte Bindung

des Citronellals anlagern, sehr nahe bei einander liegen. Für die Citronellalhydrosulfonsäure kommen die Formeln





und





in Betracht. — *Hydrosulfonsäurederivate des Citrals.* Die zu den folgenden Versuchen verwendeten, auf verschiedenen Wegen dargestellten Citralpräparate zeigten dieselben physikalischen Eigenschaften und genau dasselbe Verhalten. *Normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals*, $C_9H_{15}.CH(OH).SO_3Na$. Entsteht beim Behandeln von Citral mit einer etwas freie Säure enthaltenden Natriumbisulfitlösung, krystallisirt aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Eisessig in Nadeln und erleidet schon beim Erwärmen mit Wasser auf 50 bis 60° partielle Dissociation. Das aus der Doppelverbindung regenerirte Citral siedet unter 20 mm Druck bei 117 bis 120°, zeigt spec. Gew. 0,8917 bei 16,5°, 0,889 bei 20°, n_D 1,4884 bei 20° und giebt eine Citryl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 199 bis 200°. *Stabiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals*, $C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH$. Entsteht unter Freiwerden von Citral nach der Gleichung: $2C_9H_{15}.CH(OH).SO_3Na = C_{10}H_{16}O + C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH$, wenn man die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung im Dampfstrome destillirt oder mit Wasser unter Zusatz von Chloroform am Rückflufskühler kocht. Das Salz ist gelb gefärbt, zerfliefst sehr leicht an der Luft und reagirt in wässeriger Lösung leicht mit Phenylhydrazin; es gelang jedoch nicht, das Phenylhydrazon in reinem Zustande darzustellen. Das Salz wird durch Alkalihydrat selbst bei 100° nicht zersetzt. *Labiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals*, $C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH$. Ein durch überschüssige Alkalilauge in Natriumsulfit und Citral spaltbares Dihydrodisulfonsäurederivat entsteht nach der Gleichung: $C_9H_{15}.COH + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH + 2NaOH$ durch Schütteln einer wässerigen Lösung von Natriumsulfit mit Citral. In diesem Salze läfst sich die unveränderte Aldehydgruppe durch Umwandlung in citralsemicarbazondihydrosulfonsaures Natrium direct nachweisen. Die bei der Bildung des labilen Salzes eintretende, stark alkalische Reaction wird durch allmählich hinzugefügte, titrirte, etwa 20proc. Schwefelsäure aufgehoben. Auf die Bildungsgleichung: $C_9H_{15}.COH + 2Na_2SO_3 + H_2SO_4 = C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH + Na_2SO_4$ kann man ein Verfahren begründen, um Citral mit Schwefelsäure

und Natriumsulfit zu titriren. Das entsprechende *Semicarbazon*, $C_9H_{17}(SO_3Na)_2.CH:N.NH.CO.NH_2$, bildet ein weifses Pulver und spaltet beim gelinden Erwärmen mit Alkalien leicht Natriumsulfit ab. Aus der wässerigen Lösung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums wird durch Alkalihydrat reines Citral fast quantitativ wieder abgeschieden. Will man mittelst des Salzes rohes Citral reinigen, so schüttelt man den Aldehyd mit einer wässerigen, 20- bis 25 proc. Lösung von Natriumsulfit (2 Mol. $Na_2SO_3 + 7H_2O$), welcher man Natriumbicarbonat (2 Mol.) hinzugefügt hat. Die Lösung wird dann ausgeäthert, vorsichtig mit Alkalihydrat versetzt und das abgeschiedene Citral sofort in Aether aufgenommen. Das aus dem labilen Salz regenerirte Citral ist mit dem auf anderen Wegen gewonnenen Product völlig identisch. Gegen Säuren ist das labile Salz verhältnifsmäfsig beständig; wenn aber die Einwirkung der Säuren andauert, so wird das labile Salz in das oben erwähnte stabile Salz umgelagert. *Citralhydrosulfonsaures Natrium*, $C_9H_{16}(SO_3Na).COH$, entsteht nach der Gleichung: $C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH + C_9H_{15}.COH = 2C_9H_{16}(SO_3Na).COH$, wenn man die wässerige Lösung des labilen, citraldihydrosulfonsauren Natriums mit Citral schüttelt; nur etwa zwei Drittel der nach obiger Gleichung erforderlichen Menge Citral werden aufgenommen. Das citralhydrosulfonsaure Natrium ist noch leichter löslich in Methylalkohol als die disulfonsauren Natriumsalze. Die wässerige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz von Alkalilauge sofort Citral ab; in sauren Lösungen ist die Citralhydrosulfonsäure weniger zersetzlich. *Min.*

J. Flatau und H. Labbé. Ueber ein Verfahren zur Trennung von Citronellal und Citral[1]. — Es wurden zwei Disulfitverbindungen dargestellt: *Citronellylnatriumdisulfit*, $C_{10}H_{19}O_4NaS$, bildet ein weifses Pulver, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser. Die Verbindung entsteht beim Schütteln des Aldehyds (1 Vol.) mit gesättigter Disulfitlösung (1 Vol.) und Aether ($^1/_3$ Vol.). *Citrylnatriumdisulfit*, $C_{10}H_{17}O_4NaS$, wird in gleicher Weise erhalten. Behandelt man die wässerige Lösung dieser Salze mit Chlorbaryumlösung, so giebt die Citrylsulfitverbindung keinen Niederschlag, dagegen bildet die Citronellylverbindung quantitativ *Citronellylbaryumdisulfit*, $C_{20}H_{38}O_8S_2Ba$, ein weifses Pulver, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Behandelt man diese Verbindung mit 10 proc. alkoholischem Kali, filtrirt, leitet Kohlendioxyd ein, fällt mit Wasser, löst das Oel in Aether und destillirt,

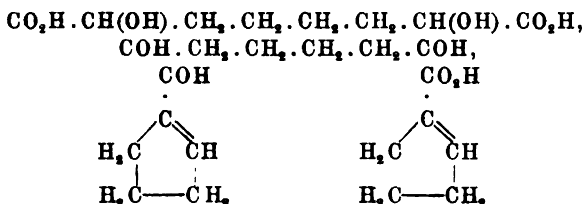
[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 1012—1014.

so erhält man Citronellal. Im Citronellöl liefsen sich 40 Proc., im Lemongrasöl 5 bis 6 Proc. Citronellal auf diesem Wege nachweisen. Citral läfst sich aus einem Gemenge, aus dem nach obigem Verfahren Citronellal abgeschieden ist, wie gewöhnlich isoliren. *L. H.*

Adolf Baeyer und Hans von Liebig. Ueber den Doppelaldehyd der Adipinsäure[1]). — Durch Behandlung der Dioxysebacinsäure mit Bleisuperoxyd entsteht, wie v. Baeyer gezeigt hat[2]), der Aldehyd der Korksäure. Die Verfasser haben die Einwirkung des Bleisuperoxyds auf Dioxykorksäure untersucht und gefunden, dafs der Doppelaldehyd der Adipinsäure wohl primär in geringer Menge entsteht, dafs derselbe aber sofort Condensationsproducte bildet, von denen das innere Condensationsproduct — der Aldehyd des Cyklopentens — leicht abzuscheiden war. — Zur Darstellung der *Dioxykorksäure*, $C_8H_{14}O_6$, erhitzt man zunächst Korksäure mit Phosphortribromid und Brom auf dem Wasserbade, giefst die Flüssigkeit in viel heifses Wasser und kocht die abgeschiedene und aus Wasser umkrystallisirte Dibromkorksäure mit Barytwasser am Rückflufskühler. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Dioxykorksäure krystallisirt aus Wasser in undeutlichen Formen, schmilzt bei 168° und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich. Das Calciumsalz bildet schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle; Mangan- und Zinksalz fallen in der Wärme als pulverige Niederschläge aus, das Silbersalz bildet einen flockigen Niederschlag. Trägt man Bleisuperoxyd in die kochende Lösung von Dioxykorksäure ein, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung der önantholartig riechende Doppelaldehyd der Adipinsäure, welcher aber durch Destillation mit Wasserdampf nicht in greifbaren Mengen gewonnen werden konnte. Erhitzt man Dioxykorksäure mit Bleisuperoxyd, Eisessig und 25 proc. Phosphorsäure auf dem Wasserbade, so erhält man den *Aldehyd des Cyklopentens*, welcher eine leicht zersetzliche, farblose Flüssigheit von stechendem, benzaldehydähnlichem Geruch bildet und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das *Semicarbazon des Aldehyds des Cyklopentens*, $C_7H_{11}ON_3$, krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen Blättchen vom Schmelzp. 208° unter Zersetzung. Das Oxim konnte nicht in krystallirtem Zustande erhalten werden. Das aus Alkohol umkrystallisirte *Phenylhydrazon* bildet farblose Blättchen, die sehr rasch gelb werden und sich in ein rothes Harz verwandeln. —

[1]) Ber. 31, 2106—2110. — [2]) Ber. 30, 1962; JB. f. 1897, S. 1398.

Die *Carbonsäure des Cyklopentens*[1], $C_6H_8O_2$, entsteht durch Erhitzen der wässerigen Lösung des Aldehyds mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbade, krystallisirt aus heifsem Wasser in sechseckigen Blättchen oder in Nadeln vom Schmelzp. 120°, ist leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, mit Wasserdämpfen flüchtig und entfärbt sofort alkalische Permanganatlösung. Das Kupfersalz bildet blaue, prismatische Täfelchen, das Silbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in sechseckigen Blättchen. — Der Zusammenhang der Dioxykorksäure mit dem Doppelaldehyd der Adipinsäure, dem Aldehyd und der Säure des Cyklopentens wird durch folgende Formeln dargestellt:



Die Bleisuperoxydmethode kann mit gutem Erfolge auch bei einbasischen α-Oxysäuren angewendet werden. So liefert α-Oxyisovaleriansäure beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure in sehr guter Ausbeute *Isobutylaldehyd*, welcher ein *Semicarbazon*, $C_5H_{11}ON_3$, vom Schmelzp. 124° liefert. *Min.*

Ketone.

M. I. Konowaloff. Ueber die Einwirkung reducirender Körper auf Nitroverbindungen der Methanreihe und ihre Derivate. Eine bequeme Methode der Umwandlung secundärer und primärer Nitroverbindungen in die entsprechenden Oxime und Ketone oder Aldehyde[2]. — Die schwächeren Reductionsmittel wirken auf die aliphatischen Nitroverbindungen öfters anders als auf die aromatischen ein. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt Verfasser neben dem Amin eine bedeutende Menge von Keton oder Aldehyd; fast ausschliefslich bilden sich die letzten Producte bei Reduction mit Zinnchlorür. *Das Hexamethylenketon* stellte Verfasser z. B. folgendermafsen dar: Zu der Zinnchlorürlösung,

[1] Vgl. auch Joh. Wislicenus und Gärtner, Ann. Chem. 275, 333; JB. f. 1893, S. 702; ferner: W. H. Perkin jun. und Haworth, Chem. Soc. J. 65, 86; JB. f. 1894, S. 857. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 960—964.

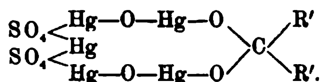
die durch Lösen von Zinn in überschüssiger rauchender Salzsäure bereitet wird, setzt man tropfenweise unter Umschütteln eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes der Nitroverbindung (durch Erwärmung des Nitroproductes mit überschüssiger Kalilauge dargestellt). Das Reactionsgemisch wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt und aus dem Destillat das Keton mit Pottasche in Freiheit gesetzt. Fast das ganze Rohproduct siedet bei 160°; Polymerisation des Hexamethylenketons ist dabei nicht beobachtet worden. Wird das Reactionsproduct vor der Destillation mit überschüssiger Soda versetzt, so geht mit Wasserdämpfen das Oxim über, welches aus Aether in sechseckigen Prismen vom Schmelzp. 89,5 bis 90,5° auskrystallisirt. Diese Methode wandte Verfasser zur Gewinnung des Ketons und Oxims aus secundärem Nitrooctan und Nitrodiisoamyl, auch aus dem Phenylnitromethan, $C_6H_5CH_2NO_2$, an. Die Reaction wird so erklärt, dafs die Salzsäure aus dem Salze der Nitroverbindung die Isonitroverbindung ausscheidet, welche durch das Zinnchlorür in das Oxim übergeführt wird. Letzteres geht beim Kochen mit der Säure in das Keton oder in den Aldehyd über. Die vom Verfasser und von Neff entdeckte Bildung der Ketone und Aldehyde bei Einwirkung starker Säuren auf die Nitroverbindungen giebt schlechtere Ausbeute. — Die Reaction mit Zinnchlorür kann auch bei freien Nitroverbindungen angewandt werden. Auch hier bildet sich zunächst eine Nitrosoverbindung. So beobachtete Verfasser eine für die Nitroverbindungen charakteristische blaugrüne Färbung bei der Reduction des secundären Nitroheptans und die Bildung eines blaugrünen Oels bei der Reduction tertiärer Nitroverbindungen. In geringer Menge bilden sich Ketone auch bei der Reduction tertiärer Nitroverbindungen. *Tit.*

G. Denigès. Ueber die organischen Functionen, welche sich mit Mercurisulfat verbinden können. Fall der Ketone[1]. — I. Mercurisulfat bildet sehr leicht mit Thiophen und den Aethylenkohlenwasserstoffen unlösliche, gut ausgeprägte Verbindungen. Auch mit den nachfolgenden Körperklassen verhält es sich analog:

1.	Körper mit latenten Valenzen . . .		Thiophen und seine Derivate.	
2.	Körper mit doppelten Bindungen	kohlenstoffhaltig	Aethylen-Kohlenwasserstoffe Benzol- „ Terpen- „	und deren Derivate
		kohlenstoff- und sauerstoffhaltig	Aldehyde Ketone	

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 754—756; Compt. rend. 126, 1868—1871.

Zur Bereitung des Reagens löst man 5 g Quecksilberoxyd in einem Gemenge von 20 g Schwefelsäure und 100 ccm Wasser. II. Erhitzt man ein Keton der Fettreihe mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Mercurisulfat, so bilden Aceton und Diäthylketon beim Kochen, Methyläthylketon beim Abkühlen unlösliche Verbindungen der allgemeinen Formel:



Die *Quecksilberverbindung des Acetons*, $(SO_4Hg)_2 . 3HgO . C_3H_6O$, bildet weifse, in Salzsäure lösliche Krystalle. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die in Wasser suspendirten Ketonquecksilberverbindungen werden die betreffenden Ketone wieder erhalten. *L. H.*

G. Denigès. Verbindung, Nachweis und Bestimmung des Acetons mit Mercurisulfat [1]). — Die im vorstehenden Referat beschriebenen Verbindungen haben, nachdem sie lange bei 110° getrocknet wurden, die Zusammensetzung $(HgSO_4)_2 . 3HgO . CO(R)_2$. Die Zusammensetzung ändert sich, wenn man nur bei 100° oder im Vacuum trocknet, sie entspricht dann der Formel $[(HgSO_4)_2 3HgO]_3(COR_2)_4$. In wässeriger, methyl- und äthylalkoholischer Lösung können sehr geringe Mengen Aceton mit Hülfe dieser Reaction nachgewiesen werden; denn Aceton bildet sehr leicht die Quecksilberverbindung, auch ist das Molekulargewicht derselben 16 mal so grofs als das des Acetons. Die wässerigen Lösungen dürfen nicht mehr als 1 Proc., die methylalkoholischen nicht mehr als 2 Proc. enthalten. Der Nachweis des Acetons in wässeriger und methylalkoholischer Lösung geschieht durch Vermischen mit 2 ccm der durch Auflösen von 5 g Mercurioxyd in einem Gemisch von 20 ccm Schwefelsäure in 100 ccm Wasser dargestellten Reagenslösung. Das Reagensrohr wird in siedendem Wasser erhitzt. Entsteht nach zehn Minuten kein Niederschlag, so enthält die Lösung kein Aceton. Die methylalkoholische Lösung mufs erst durch Wasser verdünnt werden, weil sonst Quecksilbersulfat ausgefällt wird. Die äthylalkoholische Lösung darf nur einen Alkoholgehalt von 2° haben, weil sonst Mercurosulfat beim Erhitzen ausgefällt wird. — *Bestimmung des Acetons.* Zu 25 ccm Acetonlösung (welche höchstens 50 mg Aceton enthalten) werden 25 ccm Quecksilberreagens zugegeben. Bei methylalkoholischer Lösung wird die Acetonlösung

---

[1]) Compt. rend. 127, 963—965.

auf 10°, bei äthylalkoholischer Lösung auf 1° verdünnt. In einer gut verschlossenen Flasche erhitzt man zehn Minuten lang auf 100°. Der Niederschlag wird filtrirt und getrocknet, sein Gewicht mit 0,06 multiplicirt. Man erhält dadurch das Gewicht des in 25 ccm der Lösung enthaltenen Acetons. *L. H.*

Enrico Rimini. Neue Reactionen des Acetons und neue Methoden zur Unterscheidung aliphatischer Amine [1]). — Mit primären Aminen giebt Aceton, wenn Nitroprussidnatrium zugegen, eine rothviolette Färbung, die sich von der Farbe der Legal'schen und Le Nobel'schen Probe unterscheidet. Mit secundären und tertiären Aminen tritt nur die Legal'sche Probe, orangerothe Farbe, auf. Die Pyruvinsäure giebt eine ähnliche Färbung. Andere Aldehyde und Ketone geben diese Färbung nicht. Diese Reaction kann auch zum directen Nachweis von Aceton neben Acetessigester im Harn dienen. Ferner kann die Reaction zur Unterscheidung der Amine benutzt werden. Giebt ein fettes Amin in Gegenwart von Nitroprussidnatrium mit Aceton eine Rothfärbung, so ist primäres Amin zugegen, giebt dasselbe mit Nitroprussidnatrium und Aldehyd Blaufärbung, so ist secundäres Amin zugegen, tritt keine Färbung auf, so liegt ein tertiäres Amin vor. *L. H.*

B. Studer. Nachweis von Aceton im Harn [2]). — Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode ist eine Combination der Methoden von Legal und von Lieben und Dragendorff. Man versetzt 50 ccm Urin mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, destillirt 3 ccm ab und versetzt das Destillat mit sechs bis zehn Tropfen frisch bereiteter 10 proc. Nitroprussidnatriumlösung und ein bis zwei Tropfen Natronlauge. Bei Gegenwart von Aceton wird die Flüssigkeit purpurroth, bei Abwesenheit desselben goldgelb bis orange. Bei geringen Acetonmengen setzt man sechs bis acht Tropfen Essigsäure zu; bei Gegenwart von Aceton färbt sich die Flüssigkeit weinroth. Da Schwefelwasserstoff die Reaction stört, so ist es nöthig, die Destillate mit Bleipapier zu prüfen. *Mn.*

E. von Cochenhausen. Ueber die Oxydation der Ketone [3]). — Bei Wiederholung der Versuche von Hercz über die Oxydation des Acetons fand Verfasser, dafs bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Keton in alkalischer Lösung bereits ohne Erwärmen und selbst bei ungenügender Menge des Oxy-

[1]) Ann. chim. farm. 1898, S. 193—196. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 149—151; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1152. — [3]) J. pr. Chem. [2] 58, 451—457.

dationsmittels Oxalsäure als Hauptproduct entsteht. Bei Anwendung der genügenden Menge des Oxydationsmittels verläuft die Oxydation hauptsächlich nach der Gleichung: $3 CH_3.CO.CH_3 + 21 O = 3 C_2H_2O_4.2 H_2O + 3 CO_2$. Nur bei ganz ungenügender Menge von Kaliumpermanganat, wie es bei den Versuchen von Hercz der Fall war, können auch Essigsäure und Ameisensäure entstehen. Vielleicht entstand auch bei den Hercz'schen Versuchen Oxalsäure, welche aber bei der Destillation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure sich zersetzte. — Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dafs das Verfahren von Benedikt und Zsigmondy [1]) zum Nachweis von Glyceriden in Fettgemischen unbrauchbar ist, wenn das Fett Aceton enthält. *Min.*

Julius Schmidt. Ueber isomere Benzoylacetoxime [2]). — Durch Erwärmen von Acetoxim mit Benzoylchlorid hat A. Janny [3]) einen bei 41 bis 42° schmelzenden Benzoylester des Acetoxims dargestellt. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetoxims konnte Verfasser aufser dieser festen Benzoylverbindung ein flüssiges Isomeres derselben gewinnen. Die wahrscheinlichste Annahme zur Erklärung dieser Isomerieerscheinung ist die, dafs die beiden Verbindungen die structurisomeren Formen



I. $\frac{CH_3}{CH_3}>C:N.O.CO.C_6H_5$ und II. $\frac{CH_3}{CH_3}>C\overset{O}{\triangle}N.CO.C_6H_5$

darstellen. Stereoisomerie im Sinne von Hantzsch und Werner ist ausgeschlossen. Zur Darstellung der Natriumverbindung des Acetoxims wird Natriumdraht allmählich mit einer Lösung von Acetoxim in absolutem, über Natrium getrocknetem Aether unter Kühlung übergossen. Nach vier bis fünf Tagen wird das abgeschiedene Salz, welches ein weifses, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver darstellt, abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Zur Ueberführung in die Benzoylverbindung wird das Natriumsalz in ätherischer Suspension mit einer unzureichenden Menge Benzoylchlorid unter Abkühlen umgesetzt. Man erhält ein Oel, welches nur beim Abkühlen in einer Kältemischung festen Ester abscheidet. Das flüssige Isomere scheint somit bei dieser Umsetzung in weitaus überwiegender Menge zu entstehen. Durch Absaugen können die beiden Isomeren bequem von einander getrennt werden. Das *feste Benzoylacetoxim*, $C_{10}H_{11}O_2N$, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin; aus der heifsen

[1]) Vgl. Benedikt-Ulzer, die Analyse der Fette, 3. Aufl., S. 184. — [2]) Ber. 31, 3225—3229. — [3]) Ber. 16, 170; JB. f. 1883, S. 632.

Ligroinlösung scheidet es sich in rosettenförmig gruppirten Krystalldrusen ab; aus Aether erhält man schöne rhombische Krystalle. Schmelzp. 43 bis 44°. Der Ester wird durch verdünnte Natronlauge langsam in Acetoxim- und Benzoësäure gespalten, durch 1 proc. Sodalösung nicht angegriffen. Bei der Spaltung mit Salzsäure unter gewissen Bedingungen entsteht eine Substanz vom Schmelzp. 30 bis 32°, wahrscheinlich α-Benzoylhydroxylamin. Das *flüssige Benzoylacetoxim*, $C_{10}H_{11}O_2N$, ist ein hellgelbes, leicht bewegliches Oel und mischt sich in jedem Verhältnifs mit Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, nicht aber mit Ligroin. Von den beiden isomeren Benzoylverbindungen ist die flüssige, die nach ihrem ganzen Verhalten das N-Benzoylacetoxim (II) sein dürfte, labil. Sie lagert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in das stabilere feste Isomere, das höchst wahrscheinlich den Sauerstoffbenzoylester (I) darstellt, um. Rascher vollzieht sich die Umlagerung in der Wärme und bei Einwirkung von verdünnten Alkalien oder Säuren. Die flüssige Verbindung giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunviolette Färbung, die feste giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. *Mn.*

G. Matthaiopoulos. Zur Kenntnifs des Monochloracetoxims, $CH_2Cl.C(:N.OH).CH_3$ [1]). — Das Monochloracetoxim löst sich in verdünnten Alkalien unter starker Wärmeentwickelung auf, wobei das Chlor herausgenommen wird; es gelang aber nicht, aus dem Reactionsproduct reine Körper zu isoliren. — *Phenylcarbaminsäureester des Monochloracetoxims*, $CH_2Cl.C(:N.O.CO.NH.C_6H_5).CH_3$, aus dem Oxim und Phenylisocyanat in benzolischer Lösung, scheidet sich aus heifsem Benzol in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 112° ab und ist in Aether, Alkohol und Benzol löslich. — *Trioxim des Triacetonylamins*, $N[CH_2.C(NOH).CH_3]_3$, scheidet sich neben Salmiak ab, wenn in die Lösung des Oxims in absolutem Aether ein mäfsiger Strom von trockenem Ammoniak eingeleitet wird. Zur Reinigung wird das Trioxim mit Aether und dann mit Wasser gewaschen und aus warmem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Es ist in Aether fast unlöslich, löst sich in Alkalien auf, reducirt in wässeriger Lösung Silbernitrat langsam in der Kälte, sofort in der Hitze unter Spiegelbildung und schmilzt bei 184,5° unter Bräunung. Beim Kochen des Trioxims mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler bildet sich das *Trioxim des Triacetonylmethylammoniumjodids*, $N[CH_2.C(NOH).CH_3]_3.CH_3J$, welches aus Alkohol in schönen Krystallen vom

[1]) Ber. 31, 2396—2399.

Schmelzp. 231° unter Zersetzung erhalten wird. — *Trioxim des Triacetonyläthylammoniumjodids*, $N[CH_2.C(NOH).CH_3]_3.C_2H_5J$, aus dem Oxim und Jodäthyl in alkoholischer Lösung, bildet schöne Krystalle und zersetzt sich bei 236°. — *Piperidylacetoxim*, $C_5H_{10}N.CH_2.C(NOH).CH_3$, bildet sich beim Behandeln von Monochloracetoxim mit Piperidin in ätherischer Lösung, scheidet sich aus Alkohol in schönen, weifsen Krystallen vom Schmelzp. 123° ab, ist in Aether und Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwer löslich und reducirt Silbernitrat in der Hitze unter Spiegelbildung. *Min.*

B. Bergesio und L. Sabbatani. Bildung von Pentabromaceton aus Acetondicarbonsäure [1]). — *Pentabromaceton*, $Br_2CH.CO.CBr_3$, entsteht aus Acetondicarbonsäure und Brom, schmilzt bei 74°, giebt an Silbernitrat 3 At. Brom ab. Die Reaction von Stahre zur Unterscheidung von Citronensäure und Weinsäure findet statt unter intermediärer Bildung von Acetondicarbonsäure und Brom. *L. H.*

Leonhard Lederer in Salzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des Acetons. D. R.-P. Nr. 98009 [Zusatz zum Patente Nr. 95440] [2]). — Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Acetondicarbonsäure erhält man je nach der Concentration der Lösung Tetra- oder Pentabromaceton. Das *Tetrabromaceton* ist ein gelbliches Oel und besitzt wahrscheinlich die symmetrische Structur, da es mit Alkalien kein Bromoform liefert. Das *Pentabromaceton* bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 76° und wird durch verdünnte Alkalien unter Bromoformabscheidung zersetzt. Beide Bromacetone sind gegen Säuren beständig. *Min.*

Leonhard Lederer in Salzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Acetons. D. R.-P. Nr. 95440 [3]). — Beim gelinden Erwärmen einer mit Jod versetzten wässerigen Lösung von Acetondicarbonsäure bei Gegenwart von Jodsäure entstehen Jodsubstitutionsproducte des Acetons. Je nach der angewendeten Jodmenge erhält man Perjod-, Pentajod-, Tetrajodaceton u. s. w. Das *Perjodaceton* bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt etwa 78°, spaltet beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether) Jod ab, geht beim Kochen mit Wasser in Penta-, bezw. Tetrajodaceton über und wird durch verdünnte, kalte Natronlauge unter Jodoform-

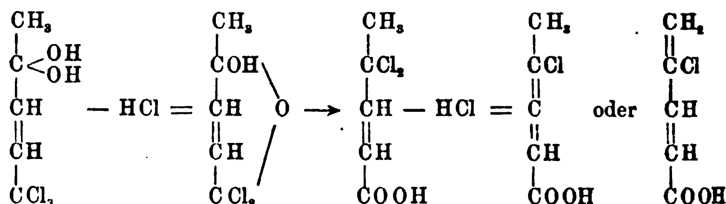
---

[1]) Ann. chim. farm. 1898, S. 529—532. — [2]) Patentbl. 19, 516. — [3]) Daselbst, S. 40.

bildung zerlegt. Das *Pentajodaceton* schmilzt bei etwa 164°, das *Dijodaceton* bei 65 bis 66°. *Mn.*

Gabriel Bertrand. Ueber die biochemische Darstellung des Dioxyacetons [1]). — Verfasser konnte durch Oxydation des Glycerins mit Hülfe des Sorbosebacteriums Dioxyaceton erhalten. Züchtet man dieses Bacterium in einer glycerinhaltigen Nährflüssigkeit, so entsteht eine Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit. Mit Phenylhydrazin bildet dieselbe Glycerosazon. Demnach konnte die Flüssigkeit entweder Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton sein. Mit Hydroxylamin entsteht das Oxim des Dioxyacetons, wodurch diese Frage entschieden war. Zur Darstellung des *Dioxyacetons* verwendet man vortheilhaft eine 4 bis 5 Proc. Glycerin enthaltende Bouillon. Die Cultur wird unterbrochen, sobald sich das Dioxyaceton nicht mehr vermehrt. Die Flüssigkeit wird im Vacuum eingedampft, die gummiartige Masse mit Alkohol und Aether versetzt und nach dem Eindampfen die krystallinische Masse abgesaugt. Das so erhaltene Dioxyaceton, $C_3H_6O_3$, bildet weiſse, hexagonale Blättchen von zuckerartigem Geschmack. Mit Natriumbisulfit entsteht eine krystallinische *Verbindung*, $C_3H_7O_6SNa$. *L. H.*

J. Salkind. Zur Reaction der Alkalien mit gechlorten Ketonen und gechlorten Alkoholen [2]). — Das *Chloralaceton* liefert bei Einwirkung 10 proc. Kalilösung in der Kälte eine Säure der Formel $C_5H_5ClO_2$, wie Uschakoff gefunden hat [3]). Unter diesen Reactionsbedingungen bleibt der alkoholische Wasserrest unangetastet, und das Kali entzieht die Elemente des Chlorwasserstoffs der Gruppe CCl_3 und den Wasserresten des Ketonhydrats. Die Richtigkeit dieser Erklärung sollte durch Ausführung derselben Reaction an dem *Trichloräthylidenaceton*, welches als Anhydrochloralaceton aufgefaſst werden kann, bewiesen werden. Der Verlauf der Reaction ist folgender:



[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 502—507; Compt. rend. 126, 984—986. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 906—914. — [3]) Daselbst 29, 113; JB. f. 1897, S. 1400.

Zur Darstellung des Trichloräthylidenacetons wurden die fein zerriebenen Krystalle des Chloralacetons in 9 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung mit Eiswasser gelöst. Die Reactionsmasse wurde in kaltes Wasser ausgegossen und daraus das bei 20 mm zwischen 93 und 94° siedende *Trichloräthylidenaceton*, $C_5H_5Cl_3O$, isolirt. Dasselbe bildet Krystalle vom Schmelzp. 25 bis 26° von stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruch, ist unlöslich in Wasser und löslich in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., Ausbeute 75 bis 80 Proc. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Trichloräthylidenacetons mit 1 Thl. salzsauren Hydroxylamins und 1 Thl. Soda wurde ein aus Benzol in grofsen, farblosen Prismen krystallisirendes Product erhalten, das bei 124 bis 126° mit Zersetzung schmilzt. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_7Cl_2NO_2$. Wurde dieselbe Reaction mit 2 Thln. des salzsauren Hydroxylamins ausgeführt, so resultirte ein Gemisch von denselben Krystallen mit anderen, in Ligroin unlöslichen, vom Schmelzp. 155° und der Formel $C_5H_8Cl_2N_2O_2$. Letztere wurden aus den ersten auch direct durch Erhitzen mit 1 Thl. salzsauren Hydroxylamins und Soda erhalten. Das Schema der Reaction ist: $CH_3-CO-CH=CH-CCl_3 + NH_2OH = CH_3-CO-CH=CH-CCl_2NHOH + HCl$ und $CH_3CO-CH=CH-CCl_2NHOH + NH_2OH = CH_3-C:NOH-CH=CH-CCl_2NHOH + H_2O$. — Die Einwirkung 10 proc. Kalilauge auf Trichloräthylidenaceton wurde in den von Uschakoff[1]) gegebenen Bedingungen ausgeführt und ergab dieselbe Säure, die genannter Autor aus Chloraceton erhalten hatte. Die Ausbeute betrug 7 Proc., während aus dem Chloralaceton nur 1 Proc. gewonnen werden konnte. *Tit.*

L. Gigli. Ueber einige Chloracetone[2]). — Die Verbindungen werden erhalten durch Vereinigung von Chloral mit den betreffenden Ketonen. *Acetylacetonchloral*, $CCl_3.CH(OH).CH_2.C(OH):CH.CO.CH_3$, bildet glänzende Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 78 bis 79° und wird durch Natronlauge unter Bildung von Chloroform zersetzt. *Benzoylacetonchloral*, $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_5$, entsteht bei Anwendung von Benzoylaceton und Benzoylessigester, bildet glasglänzende Krystalle vom Schmelzp. 101 bis 104°. *Benzalacetonoximchloral*, $CCl_3.CH(OH).CH_2.C(NOH).CH:CH.C_6H_5$, ist das Oxim eines öligen Condensationsproductes aus Benzylidenaceton und Chloral. Die glänzenden Krystalle schmelzen bei 113 bis 114°. *L. H.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 113; JB. f. 1897, S. 1400. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, II, 83—86.

A. und P. Buisine. Fabrikation von Acetonöl und besonders von Methyläthylketon mittelst Wollwaschwässer [1]). — Bei der Fabrikation des Acetons durch trockene Destillation des essigsauren Kalks hinterbleibt nach Trennung des reinen Acetons ein öliger Rückstand, welcher Methyläthylketon, Methylpropylketon und andere höhere Ketone einschliefst und als Acetonöl bezeichnet wird. Zur Gewinnung des Oeles aus den Wollwaschwässern isolirt man die flüchtigen Fettsäuren [2]), sättigt mit Kalk, verdampft zur Trockne und unterwirft der trockenen Destillation. Man erhält so 45 bis 50 Gew.-Proc. der Kalksalze als eine leicht gefärbte Flüssigkeit von penetrantem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Das specifische Gewicht ist 0,838. 80 Proc. lösen sich in Wasser. In Aether und Alkohol ist sie völlig löslich. Durch wiederholte Rectification wurden 60 Proc. *Methyläthylketon* abgeschieden. Diese grofse Menge an Methyläthylketon rührt her von dem Reichthum der Wollwaschwässer an Propionsäure. Die Ausbeute an Acetonöl beträgt 15 Liter pro Cubikmeter Wollwaschwasser von 11° Bé. In der Schweiz findet das Oel Verwendung zum Denaturiren von Alkohol. *L. H.*

Nikolaus Kurssanoff. Ueber Methylpropylketoxim und Secundäramylamin [3]). — *Methylpropylketon* wurde im doppelten Volum Alkohol gelöst und mit überschüssigem Hydroxylaminsalz und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat sechs Stunden am Rückflufskühler gekocht, dann mit Wasser versetzt. Das abgehobene Ketoxim wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und fractionirt. Das Oxim, $CH_3.C_3H_7.CNOH$, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit vom Siedep. 168° bei 748 mm. Sein spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}92369$, $d_0^{20} = 0{,}90711$. Das Oxim wurde in grofser Menge absoluten Alkohols gelöst und beim Sieden am Rückflufskühler mit überschüssigem Natrium versetzt. Nach Versetzen mit Wasser und Abdestilliren wurde das angesäuerte Destillat zur Trockne verdampft und aus dem Gemisch des Aminsalzes mit festem Kali das Amin abdestillirt. Dasselbe wurde zur Vertreibung der letzten Wasserreste mit Baryumoxyd drei Stunden gekocht und abfractionirt. Das *secundäre Amylamin*, $CH_3CHNH_2C_3H_7$, ist eine Flüssigkeit mit Fischgeruch vom Siedep. 90° bei 756 mm, vom spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}75449$, $d_0^{20} = 0{,}73839$. Seine Salze sind meistens leicht löslich, schwerer löslich die Doppelsalze. Es wurden das salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure Salz, das Chloroplatinat und Chloraurat dargestellt. *Tit.*

[1]) Compt. rend. 126, 351—353. — [2]) Daselbst 125, 777; JB. f. 1897, S. 1193 f. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 269—272.

Aug. Basse und **Heinr. Klinger**. Zur Kenntnifs der Butyroine und des Isovaleroins[1]). — Wie Klinger in Gemeinschaft mit Standke und Schmitz[2]) gezeigt hat, sind die durch Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf organische Säurechloride entstehenden Körper nicht α-Diketone, sondern Ester von Acetylenglycolen. So wurde für das sogenannte Isobenzil, das sich beim Behandeln von ätherischem Benzoylchlorid mit Natriumamalgam bildet, die Formel eines Diphenylacetylenglycoldibenzoats,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.O.CO.C_6H_5 \\ \quad\;\;\; \ddot{} \\ C_6H_5.C.O.CO.C_6H_5, \end{array}$$

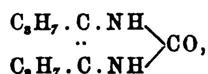
festgestellt. Nach den Erfahrungen der Verfasser wirkt das Natrium nicht unmittelbar auf die Säurechloride ein, sondern vielmehr der nascente Wasserstoff, der sich aus ihm und dem nur schwierig auszuschliefsenden Wasser bildet: $4R.COCl + 2H_2 = R.C(O.CO.R):C(O.CO.R).R + 4HCl$; $4HCl + 4Na = 4NaCl + 2H_2$ u. s. w. Bei Anwendung möglichst trockener und salzsäurefreier Körper geht die Einwirkung nur ganz aufserordentlich langsam vor sich. — Das auch von Klinger und Schmitz (l. c.) dargestellte *Di-n-propylacetylenglycol-di-n-butyrat* (sog. Dibutyryl), $C_3H_7.C(O.CO.C_3H_7):C(O.CO.C_3H_7).C_3H_7$, wird durch Einwirkung von drahtförmigem Natrium auf ätherisches n-Butyrylchlorid erhalten, bildet ein fast farbloses Oel vom Siedep. 119 bis 130° unter 13 mm Druck. Durch Verseifung des Esters mit wässerigem Alkali entsteht neben Buttersäure das *Butyroin*, $C_3H_7.CO.CH(OH)C_3H_7$, welches bei 13 mm Druck zwischen 80 und 110° als gelbliches Oel übergeht, warme Fehling'sche Lösung reducirt und beim Durchsaugen von Luft durch seine warme alkalische Lösung zum Theil in *Di-n-propylglycolsäure*, $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H$, übergeht. Die Säure bildet weifse, fettglänzende Nadeln vom Schmelzp. 78°, ist in heifsem Wasser leicht löslich und wird nur in schlechter Ausbeute erhalten; ihre Silber- und Baryumsalze sind leicht löslich. Durch Erwärmen von Butyroin mit Phenylhydrazinchlorhydrat, Natriumacetat und Alkohol auf dem Wasserbade bildet sich das dem Dibutyryl entsprechende Osazon, $C_3H_7.C(N.NHC_6H_5).C(N.NHC_6H_5).C_3H_7$, welches aus verdünntem Alkohol in langen Nädelchen vom Schmelzp. 138° krystallisirt. *α-β-Di-n-propylglyoxalin-μ-sulfhydrat*,

$$\begin{array}{l} C_3H_7.C.NH \searrow \\ \quad\;\;\; \ddot{} \qquad\quad C.SH, \\ C_3H_7.C{-}{-}N \nearrow\!\!\!\!\nearrow \end{array}$$

---

[1]) Ber. 31, 1217—1225. — [2]) Ber. 24, 1264, 1271; JB. f. 1891, S. 1536, 1638.

bildet sich beim Erhitzen von Butyroin mit Thioharnstoff oder mit Rhodanammonium und Alkohol auf 140 bis 150°, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, gelblichen Nadeln, schmilzt bei 290° noch nicht und giebt ein Kaliumsalz, welches durch heifses Wasser zerlegt wird. *Di-n-propylacetylenmonoureïd*,



aus Butyroin, Harnstoff und absolutem Alkohol im Rohr bei 150°, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, seideglänzenden Nädelchen und schmilzt bei 216° unter Zersetzung. — *Isobutyroin*, $(CH_3)_2CH.CO.CH(OH).CH(CH_3)_2$, entsteht durch Verseifung des durch Einwirkung von Natrium auf Isobutyrylchlorid entstehenden Diisopropylacetylenglycoldiisobutyrats mit wässerigem Kali und bildet ein stark campherartig riechendes, fast farbloses Oel; Siedep. 152 bis 154°, Siedep. 75 bis 77° bei 14 mm Druck. *α-β-Diisopropyl-glyoxalin-μ-sulfhydrat*, $C_9H_{16}N_2S$, aus Isobutyroin, Thioharnstoff und absolutem Alkohol im Rohr bei 140°, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, harten Nädelchen, löst sich in Alkalien und schmilzt bei 290° noch nicht. *Diisopropylacetylenmonoureïd*, $C_9H_{16}ON_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, harten Nädelchen, die bei 295° noch nicht schmelzen. — *Diisobutylacetylenglycoldiisovaleriat* (sog. Divaleryl), $C_4H_9.C(O.CO.C_4H_9):C(O.CO.C_4H_9).C_4H_9$, bildet eine fast farblose Flüssigkeit und destillirt nicht ganz unzersetzt zwischen 145 bis 155°. Durch Verseifung mit Alkali oder verdünnter Schwefelsäure entsteht neben Isovaleriansäure *Isovaleroin*, $C_4H_9.CH(OH).CO.C_4H_9$ (fast farbloses Oel vom Siedep. 80 bis 95° unter 13 mm Druck), welches mit Phenylhydrazin *Diisovalerylosazon*, $C_4H_9.C(N.NHC_6H_5).C(N.NHC_6H_5).C_4H_9$ (gelbliche Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 163), liefert. *α-β-Diisobutylglyoxalin-μ-sulfhydrat*, $C_{11}H_{20}N_2S$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weifsen, harten Nadeln, schmilzt bei 290° noch nicht und ist in Kalilauge löslich. *Diisobutylacetylmonoureïd*, $C_{12}H_{20}ON_2$, aus Isovaleroin, Harnstoff und Alkohol bei 150°, krystallisirt aus Benzol oder aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 182 bis 183° und ist in Wasser schwer löslich. *Isovaleroinoxim*, $C_4H_9.C(NOH).CH(OH).C_4H_9$, aus Isovaleroin und Hydroxylamin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 128°. *Diisobutylglycolsäure*, $(C_4H_9)_2C(OH).CO_2H$, entsteht neben Valeriansäure durch Erhitzen von Isovaleroin mit Kalilauge unter Durchleiten von Luft und kry-

stallisirt aus heifsem Wasser in fettglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 119,5 bis 120°. *Min.*

Kestner u. Co. in Bellevue b. Giromagny, Frankreich. Verfahren zur Darstellung ungesättigter Ketone aus den Holztheerölen. D. R.-P. Nr. 99255[1]. — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dafs einige Säuren (besonders Salzsäure und Schwefelsäure) gewisse ungesättigte cyklische Ketone zu lösen vermögen. Man behandelt zunächst das *Holztheeröl* mit Natronlauge, um die phenolartigen Körper zu entfernen, schüttelt dann mit concentrirter Salzsäure, verdünnt die abgehobene Salzsäurelösung mit Wasser und destillirt die abgeschiedenen Ketone mit Wasserdampf. Durch fractionirte Destillation des Ketongemisches und Reinigung der Ketone über die Benzoylderivate ihrer Oxime erhält man ein *Keton*, $C_7H_{10}O$, vom Schmelzp. 10° und Siedep. 192° und ein *Keton*, $C_8H_{12}O$, vom Siedep. 192 bis 193°. Die neuen Ketone besitzen einen Geruch nach Pfefferminz, verbinden sich nicht mit Bisulfit, liefern aber mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung Additionsproducte. *Min.*

C. Harries und L. Jablonsky. Ueber β-Nitrosoketone[2]. — Wie die Verfasser früher gezeigt haben[3], entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat das Diacetonhydroxylamin, Nadeln, Schmelzp. 52°, Siedep. 94 bis 95° bei 9 bis 10 mm Druck. Dieses Diacetonhydroxylamin giebt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung einen Nitrosokörper, das *β-Nitrosoisopropylaceton*:

$$\underset{\displaystyle HN.OH}{(CH_3)_2\dot{C}}.CH_2.CO.CH_3 + HgO = \underset{\displaystyle NO}{(CH_3)_2\dot{C}}.CH_2.CO.CH_3 + H_2O + Hg,$$

lange Prismen, die bei 75 bis 76° unter tiefblauer Färbung schmelzen. Aus der Bildung dieser Nitrosoverbindung geht mit Sicherheit die Constitution des Diacetonhydroxylamins hervor, da nach O. Piloty und O. Ruff[4] nur tertiäre aliphatische Hydroxylamine zu Nitrosokörpern oxydirt werden können. Auch das Triacetondihydroxylamin wird bei gleicher Behandlung oxydirt. Es entsteht das *Dinitrosodiisopropylaceton*:

$$\underset{\displaystyle HN.OH}{(CH_3)_2:\dot{C}}.CH_2.CO.CH_2.\underset{\displaystyle HO.NH}{\dot{C}}:(CH_3)_2 + 2HgO = \underset{\displaystyle NO}{(CH_3)_2\dot{C}}.CH_2.CO.CH_2.\underset{\displaystyle NO}{\dot{C}}(CH_3)_2 + 2H_2O + 2Hg$$

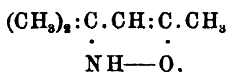
vom Schmelzp. 132 bis 133°. *Min.*

[1] Patentbl. 19, 759. — [2] Ber. 31, 549—550. — [3] Ber. 30, 2730; JB. f. 1897, S. 1457 f. — [4] Dieser JB., S. 890.

C. Harries und Ludwig Jablonski. Ueber das Diacetonhydroxylamin und stereoisomere aliphatische Ketoxime[1]). — Während aus gesättigten Ketonen und Hydroxylamin in der aliphatischen Reihe für gewöhnlich nur die normalen zugehörigen Oxime entstehen und erst bei den aromatischen Verbindungen mit unsymmetrischem Bau des Moleküls zwei stereoisomere Formen auftreten, weichen hiervon manche $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone erheblich ab. So haben C. Harries und F. Lehmann[2]) früher gezeigt, dafs Phoron und Hydroxylamin ganz verschieden mit einander reagiren, je nachdem man mit freiem Hydroxylamin für sich, bei Gegenwart von Natriummethylat, oder mit salzsaurem Hydroxylamin die Reaction ausführt. Verfasser haben jetzt das Verhalten von *Mesityloxyd* gegen Hydroxylamin einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Während beim Phoron die Anlagerung an die doppelten Bindungen unter Bildung des Triacetondihydroxylamins am leichtesten erfolgt und nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen ein Oxim gewonnen werden kann, giebt das Mesityloxyd umgekehrt in der Hauptsache das Mesityloxim und nur als Nebenproduct durch Anlagerung das Diacetonhydroxylamin. Das Mesityloxydoxim tritt in zwei Formen auf, die sich in einander umwandeln lassen; die Substanzen sind stereoisomer. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd in Gegenwart von Natriummethylat entsteht als Hauptproduct das *Diacetonhydroxylamin*, $(CH_3)_2 . C(HNOH) . CH_2 . CO . CH_3$. Diese Verbindung bildet sich in kleineren oder gröfseren Quantitäten bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd unter jeder Bedingung; sie siedet unter 9 bis 10 mm Druck bei 94 bis 95°, erstarrt in grofsen, langen, dicken Blättern, schmilzt, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 52°, löst sich leicht in Wasser, in den meisten organischen Solventien, in Alkalien und in Säuren, reducirt Fehling'sche Lösung bei schwachem Erwärmen sofort und ist sehr hygroskopisch. Das neutrale Oxalat, $(C_6H_{13}O_2N)_2 . C_2H_2O_4$, läfst sich aus Alkoholäther umkrystallisiren und schmilzt bei 145 bis 147°, das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch, das Platinsalz (kanariengelbe Knöpfchen) schmilzt bei 107 bis 108°, das Platinat und das Chloroaurat krystallisiren in kleinen, sechsseitigen Prismen. *Benzoyldiacetonhydroxylamin*, $C_{13}H_{17}O_3N$, krystallisirt aus Aceton beim Fällen mit Wasser oder Petroläther in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 165°. Der *Phenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{18}O_2N_2S$,

[1]) Ber. 31, 1371—1384. — [2]) Ber. 30, 230 und 2726; JB. f. 1897, S. 1455 ff.

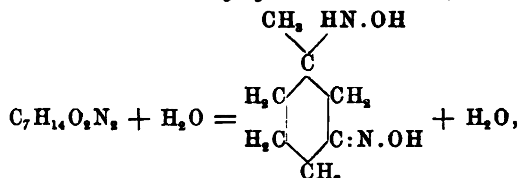
aus Diacetonhydroxylamin und Phenylsenföl bei Wasserbadtemperatur, ist in allen organischen Solventien schwer löslich und läfst sich durch Auskochen mit Petroläther reinigen; er schmilzt bei 110 bis 112°, spaltet, mit Natronlauge gekocht, Mesityloxyd ab und löst sich sehr leicht in Alkalien und Säuren. Das Diacetonhydroxylamin geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung in das Diacetonalkamin von Heintz über. *β-Nitrosoisopropylaceton*, $(CH_3)_2.C(NO).CH_2.CO.CH_3$, bildet sich beim Kochen des Diacetonhydroxylamins mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung am Rückflufskühler; es krystallisirt in weifsen, dicken Prismen vom Schmelzp. 75 bis 76°, ist sehr flüchtig, besitzt einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und liefert die Liebermann'sche Reaction. Unter denselben Bedingungen wird auch das Triacetonhydroxylamin oxydirt; es entsteht das *Dinitrosodiisopropylaceton*, $(CH_3)_2.C(NO).CH_2.CO.CH_2.C(NO)(CH_3)_2$, welches aus Benzol oder Toluol in undeutlich ausgebildeten Knöpfchen erhalten wird und bei 132 bis 133° schmilzt. — *1-Methyl-3-dimethyldihydroisoxazol*,


$(CH_3)_2:C.CH:C.CH_3$
NH—O,

entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat; es bildet eine leicht bewegliche, süfslich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet unter 9 mm Druck bei 52°, unter gewöhnlichem Druck bei 162 bis 164° und liefert eine Nitrosoverbindung und ein Benzoylderivat; das Chlorhydrat bildet lange, sehr hygroskopische Krystalle. — *α-Mesityloxim* (labile Form), $(CH_3)_2C:CH.C(NOH).CH_3$, ist mit dem von Naegeli[1]) erhaltenen Körper identisch, bildet ein gelbes, stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 85° unter 10 mm Druck, löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien, liefert ein seifenartiges Natriumsalz und ein Benzoylderivat. Das Chlorhydrat krystallisirt aus absolutem Alkohol beim Fällen mit Aether in vierseitigen Tafeln und schmilzt unscharf gegen 62°. *Stabiles (β)-Mesityloxim.* Das Chlorhydrat (lange Nadeln vom Schmelzp. 123° unter Zersetzung) wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat des α-Oxims längere Zeit auf 80° erhitzt; es bildet sich auch, wenn man das α-Chlorhydrat in absolutem Alkohol löst und zwei Tage stehen läfst, oder direct bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd in methylalko-

[1]) Ber. 16, 496; JB. f. 1883, S. 629.

holischer Lösung. Das freie β-Mesityloxim bildet Krystalle vom Schmelzp. 48 bis 49°, zeigt in seinen Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit dem α-Oxim und bildet beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Benzoylderivat. — Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf *Methylcyklohexenon* entsteht das Chlorhydrat des Oxims von Hageman. Das Salz bildet lange Nadeln und schmilzt bei 159°; das freie Oxim schmilzt bei 88 bis 89°. Bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin (2 Mol.) auf Methylcyklohexenon (1 Mol.) in methylalkoholischer Lösung entsteht *Oxaminomethylcyklohexanonoxim*,



welches aus heifsem Wasser in vierseitigen Prismen vom Schmelzp. 83 bis 84° krystallisirt. Es wird von Säuren und Alkalien leicht aufgenommen, reducirt bei mäfsigem Erwärmen Fehling'sche Lösung. Die wässerige Lösung färbt sich unter Bildung eines Nitrosokörpers tiefblau; diese Reaction beweist, dafs das eine Molekül Hydroxylamin sich an das tertiäre Kohlenstoffatom des Methylcyklohexenons angelagert hat. *Min.*

C. Harries und R. Gley. Ueber eine Umlagerung des β-Mesityloxims [1]). — Kocht man die wässerige Lösung des β-Mesityloximchlorhydrates, so erhält man *Diacetonhydroxylamin*. Die Reaction ist so zu erklären, dafs die Oximgruppe bei Gegenwart von Wasser durch die Salzsäure abgespalten wird und das frei werdende Hydroxylamin sich darauf an die doppelte Bindung anlagert. War diese Auffassung richtig, so sollte sich direct beim Kochen von Mesityloxyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Wasser Diacetonhydroxylamin bilden. Dies ist nun in der That der Fall, und die Methode ermöglicht in sehr einfacher und ausgiebiger Weise die Darstellung des Diacetonhydroxylamins. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Hydroxylaminderivaten des Phorons. D. R.-P. Nr. 97501 [2]). — Bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin (2 Mol.) auf Phoron (1 Mol.) in alkoholischer Lösung entstehen, je nachdem man in der Kälte oder Wärme operirt, zwei verschiedene Körper von der gleichen Constitution

[1]) Ber. 31, 1808. — [2]) Patentbl. 19, 407.

$HO.NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH.OH$, welche bei der Reduction mit Natriumamalgam das bekannte *Triacetonalkadiamin*, $NH_2.C(CH_3)_2CH_2.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$, vom Schmelzp. 106° liefern. Die in Kälte entstehende Verbindung krystallisirt aus Petroläther in glasglänzenden, in Wasser leicht löslichen Krystallen vom Schmelzp. 110 bis 111° und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Die in der Wärme entstehende Verbindung schmilzt bei 105°, reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht und entsteht auch aus der Base vom Schmelzp. 110 bis 111° durch Erwärmen in alkoholischer Lösung. *Min.*

H. Metzner u. D. Vorländer. Ueber das Vorkommen von Ketopentamethylen im Holzöl[1]). — Die Verfasser haben eine grofse Anzahl von *Holzölen* mehrerer Fabriken, welche Buchenholz destilliren, mit Hülfe der Benzaldehydreaction[2]) auf den Gehalt an Ketopentamethylen geprüft. Nur sehr wenige Proben enthalten Ketopentamethylen, aber in recht beträchtlicher Menge, so dafs man durch drei- bis viermaliges Destilliren leicht ein etwa 10 Proc. Keton enthaltendes Oel darstellen kann; in den meisten Oelen ist nicht eine Spur Keton aufzufinden. Verfasser glauben den Grund hierfür darin suchen zu müssen, dafs die Rohproducte in fast allen Betrieben vor dem Rectificiren gasförmig durch Kalkmilch geleitet werden, wo das Keton sich zu hochsiedenden Körpern condensirt und verloren geht. Harzöl, welches Huth und Richter in Halle a. S. durch trockene Destillation amerikanischen Kolophoniums gewinnen, und der Nachlauf der Spiritusrectification waren frei von Ketopentamethylen. *Ketopentamethylen* bildet sich, wie die Verfasser finden, bei der trockenen Destillation des bernsteinsauren Calciums; bei dieser Reaction entsteht wahrscheinlich aus Bernsteinsäure zunächst Adipinsäure; aus adipinsaurem Calcium geht dann das Keton hervor. Unter den Destillationsproducten des Calciumsuccinats liefs sich auch Furan nachweisen. Die Verfasser versuchten die Ausbeuten an Furan durch Destilliren einer Mischung von bernsteinsaurem und ameisensaurem Calcium zu vermehren; sie erhielten aber das gleiche Resultat, wie beim Erhitzen ohne Zusatz von Calciumformiat. *Min.*

Georges Léser. Derivate des natürlichen Methylheptenons[3]). — *Acetylmethylheptenon* siedet bei 115° unter einem Druck von 15 mm. Es entsteht, wenn man auf ein Gemenge von Essigester

[1]) Ber. 31, 1885—1886. — [2]) Vgl. Ber. 29, 1840; JB. f. 1896, S. 1685. — [3]) Compt. rend. 127, 763—765; vgl. JB. f. 1897, S. 1409 u. 1437.

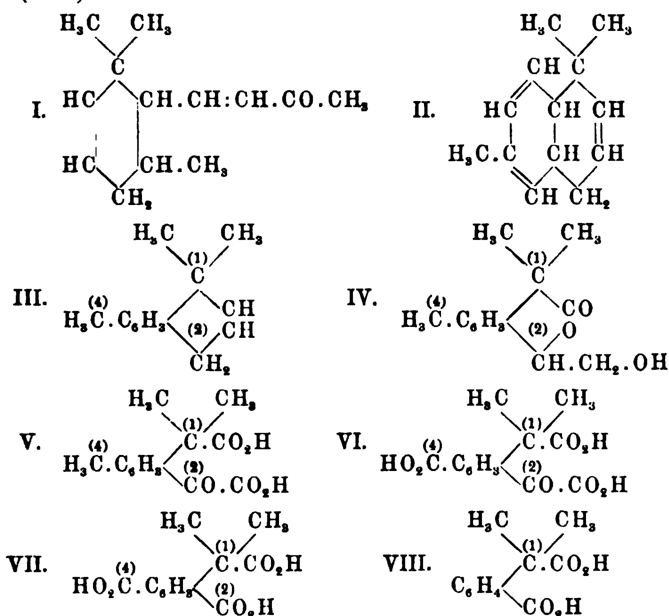
mit natürlichem Methylheptenon Natrium einwirken läfst. Aus dem Destillationsrückstand läfst sich ein Product vom Siedep. 130 bis 200° isoliren, welches beim Verseifen *Dimethylheptenon*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):C(COCH_3).CH_2.CH:C(CH_3)_2$, vom Siedep. 172 bis 174° liefert. *Methylnonenon*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, bildet sich, wenn Natriumacetylmethylheptenon mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung versetzt und das sich bildende Aethylderivat mit 10proc. wässeriger Kalilauge verseift wird. *Methylhexenonpyruvinsäureäthylester*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. Methylheptenon (1 Mol.) und Oxaläther (1 Mol.) werden mit einer Lösung von Natrium (1 At.) in 20 Thln. absolutem Alkohol versetzt; nach Wasserzusatz wird die alkalische Lösung ausgeäthert, mit Essigsäure angesäuert und die öligen Tropfen mit Aether ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand giebt mit Kupferacetatlösung einen krystallinischen Niederschlag der Zusammensetzung $(C_{12}H_{17}O_4)_2Cu$. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf das Kupfersalz entsteht der Methylhexenonpyruvinsäureester, $C_{12}H_{18}O_4$, vom Siedep. 164 bis 165°.
L. H.

K. G. Hans Derlon. Ueber Azelaon und Azelaol [1]. — *Azelaïnsäure*, $C_9H_{16}O_4$, wurde dargestellt durch Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure. Sie schmolz bei 106,5° und bildet quadratische Blättchen. Bei der trockenen Destillation wurden geringe Mengen eines gelben Oeles, des *Azelaons*, erhalten. *Azelaonoxim*, $C_8H_{14}:N.OH$, bildet ein unter 100 mm bei 140 bis 160° übergehendes Oel. Das *Semicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O$, bildet farblose glänzende Prismen vom Schmelzp. 85°. Durch Oxydation mit Salpetersäure und ebenso mit Kaliumpermanganat wurde *Korksäure* erhalten. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht *Azelaol* oder *normales Cyklooctanol*, $C_7H_{14}.CHOH$. Das farblose Oel siedet bei 187 bis 188° unter 749 mm Druck. *L. H.*

Ferd. Tiemann. Ueber die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral- (Geranial-) Reihe [2]. — Die Arbeiten des Verfassers haben bekanntlich gezeigt, dafs der Veilchengeruch der Iriswurzel von einem Methylketon, $C_{11}H_{17}.CO.CH_3$, dem *Iron*, herrührt. Dieses Keton steht zu keinem der zahlreichen Umwandlungsproducte des Glucosids der Veilchenwurzel, des Iridins, in naher Beziehung. Dem Iron

[1]) Ber. 31, 1957—1964. — [2]) Daselbst, S. 808—866; Bull. soc. chim. [3] 19, 521—532, 623—633 u. 837—853.

kommt die Formel I zu. Dafs das Iron ein Methylketon ist, zeigt die Thatsache, dafs es unter der Einwirkung einer alkalischen Chlor- bezw. Bromlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloroform bezw. Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff abspaltet, unter gleichzeitiger Bildung einer Säure, $C_{11}H_{17}.CO_2H$. Die Constitution des Irons (I) folgt aus seiner Umwandlung in *Iren* (II) durch Jodwasserstoffsäure und dessen Abbau zu *Dehydroiren* (hypothetisch) (III), *Dihydroirenoxylacton* (früher als Trioxydehydroiren bezeichnet) (IV), *Irigenondicarbonsäure* (V), *Irigenontricarbonsäure* (VI), *Ionirigentricarbonsäure* (VII) und *Dimethylhomophtalsäure* (VIII).



Die Richtigkeit der Formel I wird ferner durch die Synthese des isomeren *Ionons*, $C_{13}H_{20}O$, bewiesen. Iron und Ionon zeigen in ausreichender Verdünnung den charakteristischen Veilchengeruch; auch ihre übrigen Eigenschaften stehen einander aufserordentlich nahe, woraus bereits auf eine sehr ähnliche Structur beider Verbindungen geschlossen werden darf. Das vergleichende Studium ihrer Umwandlungs- und Abbauproducte hat ergeben, dafs die Isomerie von Iron und Ionon auf der verschiedenen Lage einer doppelten Bindung in den im Uebrigen gleich constituirten Molekülen beider Ketone beruht. Das Ionon wird aus dem isomeren

Pseudoionon, $C_{13}H_{20}O$, durch Einwirkung von verdünnten Säuren erhalten; das Pseudoionon entsteht durch Condensation des Citrals, $C_{10}H_{16}O$, mit Aceton bei Gegenwart von Alkalien. Verfasser macht auf die wichtige Rolle der sehr verdünnten, alkalischen und sauren Agentien aufmerksam; wahrscheinlich erfolgt der Aufbau des Veilchenaromas im Organismus der Pflanzen in ähnlicher Weise. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff geht Ionon in Ionen, $C_{13}H_{18}$, über. Aus den Resultaten des Abbaus von Ionen ergiebt sich für das Ionon die Constitutionsformel IX. Die Abbauproducte des Ionens (X) sind: Dehydroionen (hypothetisch) (XI), Iongenogonsäure (XII), Ionegenondicarbonsäure (XIII), Ionegenalid (XIV), Ionegendicarbonsäure (XV), Ionirigentricarbonsäure (VII) und Dimethylhomophtalsäure (VIII).

```
        H3C  CH3
          \/
          C
IX.  H2C/  \CH.CH:CH.CO.CH3
        |   |
     HC\\  /CH.CH3
          CH

        H3C  CH3
           \/
       CH  C
X.   HC   CH  CH2
      |    |   |
  H3C.C   CH  CH
       \\ / \\ /
       CH    CH

          H3C   CH3
             \(1)/
               C
XI.  (4)     /   \CH2
     H3C.C6H4     CH
             \  //
              CH
              (2)

          H3C   CH3
             \(1)/
               C
XII. (4)     /   \
     H3C.C6H3     CH.CO2H
             \   /
              CO
              (2)

             H3C   CH3
                \(1)/
     (4)        /C.CO.CO2H
XIII. H3C.C6H3<  (2)
                \CO2H

           H3C   CH3
              \(1)/
                C
XIV. (4)      /   \CH.OH
     H3C.C6H3      O
              \   /
               CO
               (2)

             H3C   CH3
                \(1)/
XV.  (4)        /C.CO2H
     H3C.C6H3<  (2)
                \CO2H
```

Um die Kenntnisse auf dem Gebiete der Veilchenketone zu vertiefen, war es nöthig: 1. die Constitution der Verbindungen der Citralreihe völlig aufzuklären und 2. durch einen directen Abbau des Ionons die Constitution zu controliren, welche sich für diese Verbindung aus dem Studium der Abbauproducte des Ionens er-

geben hatte. Die folgenden Untersuchungen sind mit bearbeitet von P. Krüger und R. Schmidt. Die Arbeiten über die einfachen Glieder der Citralreihe, Geraniol, Linalool, Citral und Geraniumsäure sind vom Verfasser und verschiedenen anderen Autoren schon früher veröffentlicht. — *Constitution der zur Citral-(Geranial-) Reihe gehörigen Verbindungen.* Dem natürlichen *Methylheptenon* kommt die Formel $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ zu, da es von den synthetischen Methylheptenonen von den Formeln $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH:CH.CO.CH_3$ und $CH_3.CH(CH_3).CH:CH.CH_2.CO.CH_3$ verschieden ist. Die Constitution des natürlichen Methylheptenons als Methyl-2-hepten-2-on-6 wird ferner erwiesen durch den Uebergang des Ketons in Dihydro-m-xylol (Wallach), durch die Oxydation zu einem Ketonglycol, $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH_3$, und dann zu Aceton und Lävulinsäure (Tiemann und Semmler) und ferner durch die Synthesen von Barbier und Bouveault und Verley. *Citral (Geranial)* (Dimethyl-2,6-octdien-2,6-al-8), $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.COH$. Die Constitution dieses Aldehyds ergiebt sich aus seiner von Verley bewirkten Zerlegung in natürliches Methylheptenon und Acetaldehyd. Citral läſst sich aus den ätherischen Oelen durch Darstellung der Bisulfitverbindung isoliren; die Abscheidung des Citrals aus derselben muſs durch alkalische Agentien und bei möglichst niedriger Temperatur geschehen; Methylheptenon muſs vorher durch sorgfältige Destillation mit Wasserdampf und dann im Vacuum entfernt werden. Citral wird durch Darstellung seines Oxims (Siedep. 143 bis 145° bei 12 mm Druck) und durch Umwandlung in die Citryl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 197° durch Erwärmen mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure (Doebner) identificirt. Dagegen läſst sich die Reaction mit Semicarbazid nicht zur Charakterisirung verwenden, es entstehen Verbindungen vom Schmelzp. 130 bis 171°, deren Isomerieverhältnisse noch nicht klar sind. Citral und Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, sind die einzigen aliphatischen Terpenaldehyde, die in der Natur vorkommen. Zum Nachweis des Citrals kann man auch seine Umwandlung in Pseudoionon durch alkalische Condensation mit Aceton verwenden; das Pseudoionon wird durch das Semicarbazon gereinigt. Durch Anwendung dieser Methode auf Lemongrasöl, welches ein sehr reines Pseudoionon liefert, läſst sich nachweisen, daſs die optische Activität des Oeles nur von den Terpenen herstammt, welche das Citral im Lemongrasöl begleiten. Weder Citral noch Pseudoionon enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, beide sind daher optisch inactive Verbindungen. —

Geraniumsäure (Dimethyl-2,6-octdien-2,6-säure-8), $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CO_2H$, läfst sich aus Citraloxim durch Umwandlung in Geraniumsäurenitril und Verseifung bequem erhalten. Die Constitution der Säure ergiebt sich aus ihrer Bildung aus Citral und aus dem von Barbier und Bouveault zuerst bewirkten Aufbau der Geraniumsäure aus dem natürlichen Methylheptenon durch Einwirkung von Zink und Jodessigsäureäthylester auf das Keton. Verfasser hat diese Synthese mit H. Tigges zusammen wiederholt unter Anwendung von Bromessigsäureester, weil *Jodessigsäureester* (Siedep. 75 bis 78° bei 16 mm Druck, Siedep. 178 bis 180° unter gewöhnlichem Druck) eine sehr zersetzliche Verbindung ist. Beim Erwärmen von Bromessigester mit Methylheptenon und Zink auf dem Wasserbade erhält man als Hauptproduct *Oxydihydrogeraniumsäureäthylester (Dimethyl-2,6-octen-2-ol-6-säure-8-äthylester)*, $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$, welcher eine farblose Flüssigkeit bildet. Siedep. etwa 150° unter 25 mm Druck, specifisches Gewicht bei 17,5° = 0,9621, n_D = 1,45759, Mol.-Refr. berechnet 60,33, gefunden 60,65. Durch Verseifung des Esters mit etwa 15 proc. wässerig-alkoholischer Kalilauge entsteht die *Oxydihydrogeraniumsäure (Dimethyl-2,6-octen-2-ol-6-säure-8)*, $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2H$, welche ein zähflüssiges, hellgelbes Oel bildet, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und unter 8 mm Druck um 168° siedet; spec. Gew. 1,020 bei 16°, n_D = 1,46998, Mol.-Refr. berechnet 50,96, gefunden 50,87. Oxydihydrogeraniumsäure geht beim Schütteln mit 70 proc. Schwefelsäure in die cyklische *Isogeraniumsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, vom Schmelzp. 106°, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum Kochen in die gewöhnliche aliphatische Geraniumsäure (Siedep. 157,5 bis 159,5° unter 18 mm Druck) über. Durch Destillation eines Gemenges von geraniumsaurem und ameisensaurem Calcium erhält man reichliche Mengen von Citral. Die aus Citral dargestellte Geraniumsäure, wie auch die synthetische Geraniumsäure liefern beim Schütteln mit 60- bis 70 proc. Schwefelsäure dieselbe cyklische Isogeraniumsäure vom Schmelzp. 106° (früher 103,5°). — *Geraniol (Dimethyl-2,6-octdien-2,6-ol-8)*, $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.OH$. Die Constitution ergiebt sich aus der Bildung des Citrals bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch und aus der Bildung des Geraniols aus Citral bei der Reduction mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer, alkoholischer Lösung. Das in dem Reductionsproducte noch vorhandene unveränderte Citral kann leicht durch Erhitzen mit Al-

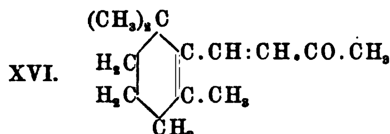
kalilauge zerstört werden. Zur reinen Darstellung des Geraniols eignet sich seine krystallisirende, in Aether unlösliche Chlorcalciumverbindung, die durch Wasser glatt unter Abscheidung des Alkohols zerlegt wird. Zur reinen Darstellung des Geraniols kann auch die Umwandlung in geranylphtalestersaures Natrium oder Silber benutzt werden. Zur schnellen Identificirung des Geraniols eignet sich die Umwandlung in *Diphenylcarbaminsäuregeranylester*, $(C_6H_5)_2N.CO_2C_{10}H_{17}$ (Schmelzp. 83 bis 84°), durch Diphenylharnstoffchlorid. Die anderen, in ätherischen Oelen häufig auftretenden, ungesättigten, aliphatischen Terpenalkohole und d-Linalool und l- und d-Citronellol geben unter gleichen Bedingungen keine entsprechende krystallisirende Verbindungen. Das zuerst von Jacobsen aus Geraniol und Salzsäure dargestellte Geranylchlorid besteht aus mehreren isomeren Chloriden und liefert beim Digeriren mit alkoholischer Kalilauge neben Geraniol etwa 50 Proc. von inactivem Linalool. Auch durch Erhitzen mit Wasser auf 200° geht Geraniol theilweise in Linalool über. — *Linalool (Dimethyl-2,6-octdien-2,7-ol-6)*, $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2$, ist optisch activ und geht bei der Oxydation sehr leicht in natürliches Methylheptenon über. Siedep. etwa 190 bis 195° unter gewöhnlichem Druck. In ätherischen Oelen finden sich in der Regel Gemische der l- und d-Configuration des Linalools vor. l-Linalool ist wenig beständig und wird bei Einwirkung chemischer Agentien und zumal von Säuren entweder unter Bildung von Dipenten, Terpinen u. s. w. zersetzt oder mehr oder weniger vollständig in d-Linalool umgewandelt. Die starke Rechtsdrehung so behandelter Linaloolpräparate beruht oft auf dem Vorhandensein von rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffen oder von Terpineol. Das reinste d-Linalool ist das *Coriandrol* des Corianderöls; das reinste l-Linalool ist das *Licareol* des Licariöls. l-Linalool zeigt: Siedep. unter 14 mm Druck 86 bis 87°, spec. Gew. 0,8622 bei 20°, n_D 1,46108, Mol.-Refr. berechnet 48,86, gefunden 49,13, $[\alpha]_D = 19,37$. Coriandrol zeigt: Siedep. 85 bis 86° unter 12 mm Druck, spec. Gew. 0,8726 bei 17,5°, n_D 1,46455, Mol.-Refr. berechnet 48,86, gefunden 48,78, $[\alpha]_D = 13,19$. Beim Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid auf 100 bis 120° entsteht nur wenig Linalylacetat. Bei 140° bis 150° wird l-Linalool mehr oder weniger in d-Linalool und sowohl d- als auch l-Linalool theilweise in Geraniol umgelagert; das letztere ist mit Essigsäureanhydrid leicht zu verestern. Beim Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid entsteht aufserdem Terpineol bezw. der Essigester desselben (Schimmel u. Co.). Aus diesen Umlagerungen darf man nicht

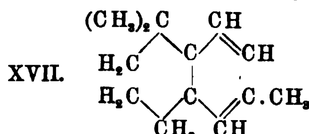
mit Barbier auf die Bildung eines neuen Alkohols, Licarhodol, schliefsen. Geraniol, l- und d-Linalool werden beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren leicht hydrolysirt und gehen dabei schliefslich in Terpinhydrat über. Ebenso liefert die Einwirkung von Eisessig und concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch von Geranylacetat und Linalylacetat; bei längerer Einwirkung erhält man Derivate des Terpinhydrates, z. B. Terpineol, Dipenten, Terpinen u. s. w. Die Bildung von Citral bei der Oxydation des Linalools mit Chromsäure ist der intermediären Bildung von Geraniol zuzuschreiben. Wenn man Linalool längere Zeit mit Phtalsäureanhydrid oder Camphersäureanhydrid auf etwa 150° erhitzt, so erleidet es analoge Veränderungen, wie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Wie die verdünnten Säuren wirken auch Alkalien bei höherer Temperatur invertirend auf active Linaloole ein. Durch Erhitzen mit Natrium in luftverdünntem Raum kann man die Linaloole in Natriumlinalolate umwandeln, ohne dafs ihr optisches Drehungsvermögen dadurch verändert wird; nur wird dabei ein Theil des Linalools zu Linaloolen, $C_{10}H_{18}$, reducirt. Das Natriumlinaloolat bildet eine feste, weifse, körnige Masse, welche sich an der Luft längere Zeit unverändert hält. Natriumlinaloolat liefert in Anwesenheit von wasserfreiem Aether mit Essigsäureanhydrid reines Linalylacetat und mit Phtalsäureanhydrid linaloylphtalestersaures Natrium. Die freie Linaloylphtalestersäure ist ein Oel; das Natriumsalz ist in Aether, Chloroform und Essigester etwas löslich. — *Pseudoionon (Dimethyl-2,6-undectrien-2,6,8-on-10)*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:CH.CO.CH_3$, entsteht durch alkalische Condensation von Citral und Aceton. Es ist vermöge der drei doppelten Bindungen zu Verharzungen und Polymerisationen geneigt, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, wird von verdünnten Säuren oder sauren Agentien in das cyklische Ionon übergeführt, bei zu starker Einwirkung verharzt; noch leichter tritt dies durch Alkalien ein. Daher enthält rohes Pseudoionon immer polymere Verbindungen, von welchen es durch fractionirte Destillation unschwer zu trennen ist. Pseudoionon reagirt nicht mit Natriumbisulfit bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen mit käuflicher, mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnter Natriumbisulfitlösung zum Sieden entsteht eine lösliche Natriumbisulfitverbindung. Methylheptenon und Citral, welche dem rohen Pseudoionon beigemengt waren, werden unter den angegebenen Bedingungen in Sulfonsäurederivate umgewandelt. Aus der mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Lösung der Natriumbisulfitverbindung scheidet sich beim Neutralisiren mit Na-

tronlauge in der Eiskälte reines Pseudoionon als hellgelbes Oel ab, welches den Siedep. 141 bis 142,5° bei 10,5 mm Druck, spec. Gew. 0,8980 bei 20°, n_D 1,53155 zeigt. Das Oxim und das Phenylhydrazon des Pseudoionons eignen sich nicht zur Isolirung, wohl aber das *Semicarbazon*, $C_{14}H_{23}ON_3$, welches aus unreinem Keton als Oel, aus fractionirtem krystallinisch bei Gegenwart von wenig Alkohol gewonnen wird. Das Semicarbazon schmilzt unregelmäfsig zwischen 110 und 142° und wird beim Behandeln mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Pseudoionon gespalten; aus allen Fractionen des Semicarbazons erhält man dasselbe Pseudoionon. Bei der Oxydation des Pseudoionons mit einer durch Eis gekühlten, etwa 2 proc. Kaliumpermanganatlösung und dann mit Chromsäure entstehen Essigsäure, Aceton, Oxalsäure und Lävulinsäure. Der directe Nachweis des Pseudoionons nach den beschriebenen Methoden ist nicht immer leicht; auch das *Pseudoionon-p-bromphenylhydrazon* (Krystalle aus Ligroin vom Schmelzp. 102 bis 104°) eignet sich nicht wegen seiner Zersetzlichkeit; dagegen gelingt der Nachweis leicht durch Invertirung zu Ionon. a) *Nachweis des Pseudoionons durch Invertirung mit verdünnten Säuren. Nachweis des gebildeten Ionons mittelst der p-Bromphenylhydrazinprobe.* Man kocht das zu prüfende Oel mit verdünnter 10- bis 15 proc. Schwefelsäure oder Salzsäure oder einer Lösung von Oxalsäure oder starker Ameisensäure am Rückflufskühler. Man extrahirt mit Aether und destillirt im Vacuum oder in einem starken Dampfstrom. Das Oel wird in Eisessig gelöst und mit einer etwa 10 proc. Auflösung von p-Bromphenylhydrazin versetzt. War ursprünglich Pseudoionon zugegen, so scheiden sich nach einiger Zeit die sechsseitigen Blättchen des *Ionon-p-bromphenylhydrazons* aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 142 bis 143° schmelzen. b) *Nachweis des Pseudoionons durch Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure und Nachweis der dabei in vorwiegender Menge gebildeten, als β-Ionon (Isoionon) bezeichneten Spielart des Ionons mittelst der Semicarbazidprobe.* In 3 bis 4 Thle. gekühlte, concentrirte Schwefelsäure läfst man langsam unter Umrühren 1 Thl. des zu prüfenden Oeles fliefsen und die Temperatur des Gemisches schliefslich auf 30° steigen. Man giefst auf Eis, nimmt das Product in Aether auf, destillirt im starken Dampfstrom, löst das Oel in Alkohol und fügt eine mit Natriumacetat versetzte wässerige Lösung von Semicarbazidchlorhydrat hinzu. Das *β-Iononsemicarbazon* krystallisirt nach einigen Stunden und wird aus Alkohol in charakteristischen

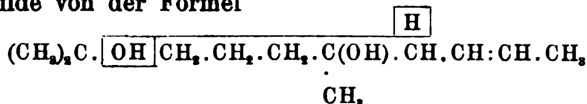
Prismen vom Schmelzp. 148° erhalten. c) *Nachweis des Pseudoionons durch Umwandlung in Ionen*, $C_{13}H_{18}$, *durch Aboxydation des letzteren zu Ionirigentricarbonsäure, und Ueberführung dieser in die bei 214° schmelzende Anhydroionirigentricarbonsäure (Anhydrid der Ionirigentricarbonsäure).* Pseudoionon wird durch Säuren in Ionon übergeführt. Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure wird das gebildete Ionon in Ionen übergeführt. 30 Thle. des zu prüfenden Oeles werden mit 150 Thln. Jodwasserstoffsäure (1,7), 120 Thln. Wasser und 2 bis 3 Thln. amorphen Phosphors vier bis fünf Stunden am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt. Man destillirt das Reactionsproduct im Dampfstrom, das erhaltene Ionon über Natrium im Vacuum, vertheilt es in Wasser und oxydirt mit Kaliumpermanganat erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann in der Siedehitze. Die in gewöhnlicher Weise isolirte Ionirigentricarbonsäure krystallisirt aus heifsem Wasser und geht um 150° in die Anhydroionirigentricarbonsäure vom Schmelzp. 214° über. — *Ionon.* Wenn man Pseudoionon mit verdünnten Säuren kürzere Zeit behandelt, so erhält man ein von Polymeren und Harzen freieres, aber an Ionon ärmeres Product, als wenn man verdünnte Säuren lange Zeit auf Pseudoionon einwirken läfst. Verfasser zieht es vor, iononärmere und von Polymeren freiere Gemische von Pseudoionon und Ionon einer methodischen, fractionirten Destillation zu unterwerfen. Für die chemische Reinigung des Ionons läfst sich besser als das Oxim und Phenylhydrazon das durch Säuren leichter und glatter spaltbare, ölige Semicarbazon verwenden. Die Gegenwart von Pseudoionon schadet bei diesen Reinigungen nicht, weil Oxim, Phenylhydrazon oder Semicarbazon des Pseudoionons durch überschüssige Säuren bei längerer Einwirkung auch in Ionon gespalten werden. Ionon liefert beim Erhitzen mit der doppelten Menge käuflicher Natriumbisulfitlösung, die mit dem Viertel bis der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, am Rückflufskühler eine in Wasser lösliche Doppelverbindung, die man durch Ausschütteln mit Aether reinigen und mit Schwefelsäure oder Alkalihydrat spalten kann. Die nach den verschiedenen Verfahren gereinigten Iononpräparate zeigen: Siedep. 126 bis 128° oder 128 bis 129° unter 10 mm Druck; spec. Gew. 0,939 bei 18°, 0,9351 bei 20°, 0,9340 bei 22°; n_D 1,507 oder 1,512. Der Nachweis des Ionons läfst sich führen: a) durch Ueberführen in das p-Bromphenylhydrazon, welches farblose, glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 142 bis 143° bildet; b) durch Ueberführen des Ketons in Ionen und Oxydation des letzteren, wobei als Endproduct die Anhydroion-

irigentricarbonsäure vom Schmelzp. 214° entsteht; c) durch Zerlegen des Ionons in seine beiden Spielarten, α-Ionon und β-Ionon (Isoionon). Nach Barbier und Bouveault kommt dem Ionon die Formel XIV, dem Ionen die Formel XVII zu. Die letztere ist aber nicht statthaft, da das Ionen danach als das Derivat eines tetrahydrirten Naphtalins mit einem fertig gebildeten Benzolkern gegen Oxydationsmittel, bezw. andere chemische Agentien sehr beständig sein müfste, was aber nicht der Fall ist; Ionen zeigt in ausgesprochener Weise das Verhalten der cyklischen Terpene.

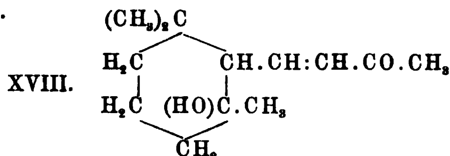


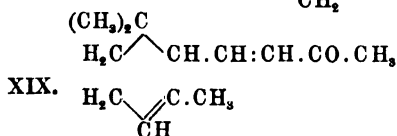


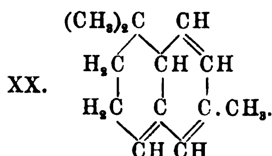
Bei der Hydrolyse der aliphatischen Terpenverbindungen unter der Einwirkung von Säuren lagern sich die Hydroxylgruppen der addirten Wassermoleküle an diejenigen Kohlenstoffatome an, welche zwei Methylgruppen oder eine Methylgruppe tragen. Bei der Einwirkung von Säuren auf das Pseudoionon mufs in erster Linie ein Gebilde von der Formel



entstehen. Aus diesem hydrolysirten Pseudoionon bildet sich das Zwischenproduct XVIII, welches durch Wasserabspaltung Ionon liefert. Da die Wasserabspaltung im Sinne der Formel von Barbier und Bouveault ausgeschlossen ist, so bleibt für das Ionon nur die Formel XIX übrig; dem Ionen käme demgemäfs die Formel XX zu.



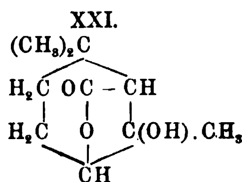




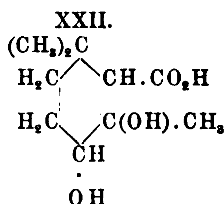
Die Formel XIX erscheint nach Verfasser zur Zeit als der beste den chemischen Umwandlungen des Ionons am meisten Rechnung tragende Ausdruck seiner Constitution. Bei der Oxydation des

Ionons mit Kaliumpermanganat in der Kälte erhielt Verfasser folgende Körper: 1. *Oxyionolacton*, $C_{10}H_{16}O_3$ (Formel XXI), scheidet sich aus siedendem Wasser in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzp. etwa 130° ab, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol und ist sehr veränderlich; es liefert mit Bromwasserstoffsäure ein gesättigtes *Bromlacton*, $C_{10}H_{15}O_2Br$, welches beim Kochen mit Alkalilauge in eine *Dioxydihydrocyklogeraniumsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$ (Formel XXII), übergeht. Letztere Säure löst sich leicht in Essigester, schwerer in Benzol, scheidet sich aus heifsem Wasser in glashellen, harten Krystallen vom Schmelzp. 177,5° aus und ist von der von Tiemann und Semmler durch Oxydation von Isogeraniumsäure erhaltenen Säure verschieden. 2. *Geronsäure (Dimethyl-4-heptanon-6-säure)*, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, wird aus dem Reactionsproduct als Semicarbazon isolirt und aus letzterem durch Einwirkung von Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in Freiheit gesetzt; sie bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel; die Semicarbazonsäure, $C_{10}H_{19}O_3N_3$, scheidet sich aus viel siedendem Essigester in Krystallen vom Schmelzp. 164° ab. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von geronsaurem Alkali mit einer alkalischen Bromlösung entsteht unter Abspaltung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff *asymmetrische β-Dimethyladipinsäure* (Dimethyl-3-hexandisäure), $HO_2C.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, aus Benzol und Ligroin undeutlich, aus wenig heifsem Wasser gut krystallisirt und mit Acetylchlorid kein Anhydrid liefert. 3. *as-α-Dimethylglutarsäure (Dimethyl-2-pentandisäure)*, $HO_2C.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich und krystallisirt aus Benzol unter Zusatz von Ligroin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 85°; das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich; die aus dem Anhydrid erhaltene *as-α-Dimethylglutaranilsäure*, $C_{13}H_{17}O_3N$, schmilzt bei 143°.

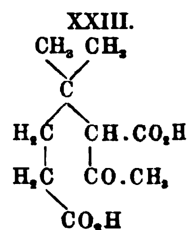
XXI.



XXII.



XXIII.



4. *as-Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure)*, $HO_2C.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$, wird aus den Mutterlaugen der Geronsäure

durch starkes Ansäuern und Ausäthern gewonnen und sowohl in Substanz (Schmelzp. 142°), wie durch ihre Anilsäure, $C_{12}H_{15}O_3N$, (Schmelzp. 189°) identificirt. Sämmtliche Oxydationsproducte lassen sich leicht unter Annahme einer intermediär entstehenden Methyl-β-ketondicarbonsäure von der Formel XXIII erklären, welche als β-Ketonsäure beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösungen Kohlensäure abspaltet und in Geronsäure umgewandelt wird. *Min.*

F. Tiemann. Ueber Ionon aus Lemongrasöl[1]). — *Citral* ist der einzige ungesättigte Aldehyd der Fettreihe von der Formel $C_{10}H_{16}O$, der bis jetzt in den natürlichen Oelen gefunden wurde. Die Constitution entspricht der Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.COH$. Zur Darstellung des Citrals wird ausschliefslich Lemongrasöl verwendet. Behandelt man solches Oel, von 3° 45′ Linksdrehung, mit einer concentrirten Bisulfitlösung und etwas Aether und zersetzt die nach mehreren Stunden auskrystallisirte Bisulfitverbindung mit Sodalösung, so erhält man 60 Proc. reines Citral vom Siedep. 110 bis 112° unter 12 mm. Dasselbe ist inactiv und giebt beim Erhitzen mit Pyruvinsäure und β-Naphtylamin α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 197°. Die nicht mit Bisulfit in Verbindung tretenden Antheile betragen etwa 15 Proc. des Gesammtöles und drehen 21° 55′ nach links. Es ist also das Drehungsvermögen des Oeles durch die Nichtaldehyde bedingt. Der Citralgehalt des Oeles beträgt 85 Proc. Die aldehydischen Bestandtheile des Oeles bestehen im Wesentlichen aus optisch inactivem Citral. Die Nichtaldehyde wurden durch Ueberführung des Citrals in das Semicarbazon abgeschieden. Die technische Darstellung des Citrals geschieht entweder durch Aussieden des Citrals oder durch Abscheiden mit Natriumbisulfit. — *Condensation von Citral und Aceton mittelst des alkalischen Agens, Chlorkalklösung, zu Pseudoionon.* Ziegler[2]) hat behauptet, dafs Pseudoveilchenöl von einem höher als Citral siedenden Aldehyd des Lemongrasöles herrührt. Diese Hypothese ist falsch; denn es finden sich im Lemongrasöl andere Aldehyde nur in geringen Mengen. Auch die Behauptung Ziegler's, Pseudoveilchenöl sei von Pseudoionon verschieden und „Veilchenöl künstlich" enthalte kein Ionon, ist unrichtig. Unterchlorigsaures Calcium wirkt als alkalisches Condensationsmittel, weil es bei Gegenwart von Alkohol in Chloroform und Calciumhydroxyd zerfällt, und es entsteht, den

---

[1]) Ber. 31, 2313—2329; Bull. soc. chim. [3] 19, 893—911. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 493; Bull. soc. chim. [3] 19, 621; vgl. diesen JB. unter ätherische Oele.

Angaben des D. R.-P. Nr. 73089 entsprechend, aus dem Citral des Lemongrasöles und Aceton stets Pseudoionon. Um jeden Zweifel über diesen Sachverhalt zu beseitigen, hat Verfasser genau nach den Angaben der Patente von Fr. Fritzsche u. Co. arbeiten lassen und festgestellt, dafs *Pseudoveilchenöl* im Wesentlichen aus Pseudoionon und „*Veilchenöl künstlich*" im Wesentlichen aus Ionon besteht. Aus den Untersuchungen geht hervor, dafs Ziegler aus denselben Ausgangsmaterialien, Citral und Aceton, mittelst der gleichen chemischen Processe, zuerst alkalische Condensation und dann saure Invertirung, die nämlichen Producte, Pseudoionon und Ionon, erzeugt, wie es in dem durch das D. R.-P. Nr. 73089 und die bezügliche Abhandlung über das Veilchenaroma[1]) zuerst bekannt gewordenen Verfahren geschieht. *L. H.*

J. Ziegler, übertragen auf Fr. Fritzsche u. Co., Hamburg-Uhlenhorst. Künstliches Veilchenöl. [Amer. Pat. Nr. 601193[2]).] — Zur Darstellung von künstlichem Veilchenöl oder -essenz löst man 1 kg Aceton und 0,5 kg Citral in 1,5 kg Alkohol, setzt 1 Liter frisch bereiteter, gesättigter Calciumchloridlösung hinzu, erhitzt die Mischung einige Stunden lang am Rückflufskühler, kocht das so erhaltene Oel längere Zeit in 5 Liter einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid und destillirt. Man kann auch das Citral oder citralhaltige Oele in der Aceton-Alkoholmischung mit Baryumsuperoxyd behandeln und dann erst mit Eisenchlorid weiter oxydiren. *Min.*

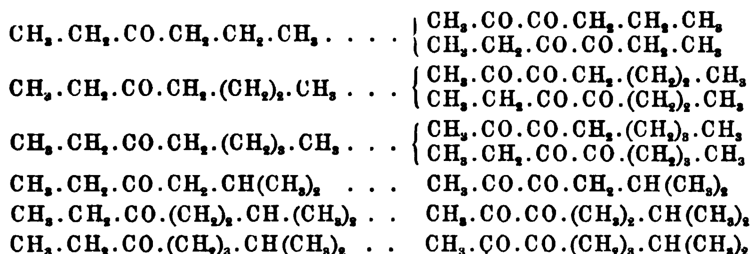
Fr. Fritzsche u. Co., Hamburg-Uhlenhorst. Herstellung von künstlichem Veilchenöl. [Engl. Pat. Nr. 26350[3]).] — Kocht man eine Mischung von Lemongrasöl oder Citral mit Aceton, Alkohol und einer concentrirten, kalkfreien, etwas Kobaltnitrat enthaltenden Lösung von Calciumchlorid bei 70 bis 80° 6 bis 18 Stunden am Rückflufskühler, so erhält man ein Oel vom Siedep. 155 bis 175° unter 12 mm Druck, aus welchem durch Erhitzen mit Natriumbisulfat auf 110° ein öliges Product erhalten wird, welches bei 142 bis 150° unter 12 mm Druck siedet, ein spec. Gew. 0,948 bis 0,952 zeigt, einen starken Geruch nach Veilchen besitzt und aus verschiedenen Ketonen der Gruppe $C_{13}H_{20}O$ besteht. *Min.*

M. Fileti und G. Ponzio. Umwandlung der Ketone in α-Diketone. III. Aliphatische Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$[4]). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen aus den Ketonen

---

[1]) Ber. 26, 2675; JB. f. 1893, S. 1441. — [2]) Chemikerzeit. 22, 301. — [3]) Daselbst, S. 339. — [4]) Gazz. chim. ital. 28, II, 262—268; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1430 ff.

der Formel $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ (wenigstens aus solchen, die bis neun Kohlenstoffatome enthalten) stets zwei α-Diketone, wenn die Structur der Ketone normal ist. Es entsteht nur ein α-Diketon, wenn die Structur tertiär ist. Im letzteren Falle wird stets die Methylengruppe des normalen Alkyls, aber nie die des tertiären Alkyls zu Carbonyl oxydirt. In der folgenden Tabelle sind die angewandten Ketone und die erhaltenen Diketone aufgeführt:



$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3$ . . .	$CH_3.CO.CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3$ $CH_3.CH_2.CO.CO.(CH_2)_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$ . . .	$CH_3.CO.CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$ $CH_3.CH_2.CO.CO.(CH_2)_3.CH_3$
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ . . .	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$
$CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_2.CH.(CH_3)_2$ . .	$CH_3.CO.CO.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$
$CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$ . .	$CH_3.CO.CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$

Es entstehen immer zwei Dinitroalkyle da, wo auch zwei Diketone sich bilden, ein Dinitroalkyl da, wo nur ein Diketon entsteht. Man kann also aus der Gegenwart von ein oder zwei Dinitroalkylen auf die Anwesenheit von ein oder zwei Diketonen schliefsen. *Aethylbutylketon.* Man erhält aus demselben das Gemenge zweier Dioxime, deren Schmelzpunkte bei 168 bis 170° und bei 141 bis 144° liegen. Dieselben sind wohl Dioxime von *Acetylvaleryl* und *Propionylbutyryl* neben *Dinitrobutan* und *Dinitroäthan.* — *Aethylamylketon.* Aus demselben entsteht *Acetylcaproyl.* Das *Dioxim* schmilzt bei 167 bis 169°, das *Osazon* bei 117 bis 118°. Ferner entsteht *Propionylvaleryl*, dessen *Dioxim* bei 139 bis 141°, das *Osazon* bei 96 bis 97° schmilzt. Nebenbei bilden sich noch Dinitropentan und Dinitroäthan. — Aus *Aethylisoamylketon* erhält man nur *Dinitroäthan* und *Acetylisocaproyl*, dessen *Dioxim* bei 177 bis 178° und dessen Osazon bei 115° schmilzt. — Aus *Aethylisohexylketon* entsteht ebenfalls nur *Dinitroäthan* und *Acetylisoamylacetyl.* Das Dioxim schmilzt bei 169 bis 170°, das Osazon bei 133 bis 134°. *L. H.*

G. Ponzio und A. de Gaspari. Einwirkung von salpetriger Säure auf die Fettketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ [1]). — Salpetrige Säure wirkt auf Ketone obiger Formel (bis zu neun Kohlenstoffen) unter Bildung von zwei Isonitrosoketonen, wenn die Ketone normale Structur besitzen. Dagegen entsteht bei verzweigter Kohlenstoffkette nur ein Isonitrosoketon. Der Wasserstoff der

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 269—279; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1450 ff.

Methylengruppe des normalen Alkyls, niemals des mit tertiärem Kohlenstoff, wird durch die Gruppe NOH ersetzt. — *Aethylpropylketon* liefert mit Amylnitrit und Salzsäure ein leichtes Oel von der Formel $C_6H_{11}NO_2$. Dasselbe ist ein Gemisch von zwei isomeren Isonitrosoketonen. Mit Stickstofftetroxyd entstehen *Dinitroäthan* und *Dinitropropan*. *Aethylbutylketon*, $C_7H_{14}O$, entsteht aus Zinkäthyl und normalem Valerylchlorid. Unter einem Drucke von 742,9 mm siedet die angenehm riechende, farblose Flüssigkeit bei 147 bis 148°. Mit Amylnitrit und Salzsäure entsteht ein Oel der Formel $C_7H_{13}NO_2$, welches ein Gemisch von zwei isomeren Isonitrosoketonen ist. *Aethylamylketon*, $C_8H_{16}O$, entsteht aus Zinkäthyl und Caproylchlorid. Amylnitrit bildet zwei isomere Isonitrosoketone. *Aethylisoamylketon*, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, wird erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Isobutylessigsäurechlorid auf 1 Mol. Zinkäthyl. Die farblose, angenehm riechende Flüssigkeit siedet unter einem Drucke von 734,2 mm bei 163 bis 163,5°. Mit Amylnitrit entsteht nur *Isonitrosoäthylisoamylketon*, $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Die gelbbraune Flüssigkeit liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumhydroxyd *Acetylisocaproyldioxim* vom Schmelzp. 177 bis 178°. *β,α-Acetylisocaproylhydrazoxim*, $CH_3.C(NOH).C(N_2HC_6H_5)CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2$, entsteht aus gleichen Molekülen Isonitrosoäthylisoamylketon und Phenylhydrazin. Die weißen Blättchen schmelzen bei 113 bis 114°. *β-Acetylisocaproylhydrazon*, $CH_3.CO.C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2$, entsteht beim Kochen des Hydrazoxims mit rauchender Salzsäure und Alkohol. Die weißen Nadeln schmelzen bei 92 bis 93°. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin bildet sich *Acetylisocaproylosazon* vom Schmelzpunkt 115°. — *Aethylisohexylketon* entsteht aus *Isoamylacetylchlorid*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.COCl$, vom Siedep. 165 bis 169°. Die angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit siedet bei 185°. Mit Amylnitrit und Salzsäure entsteht nur das *Isonitrosoäthylisohexylketon*, $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2$. *Acetylisoamylacetyldioxim*, $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumhydroxyd auf das Isonitrosoketon. Die weißen Nadeln schmelzen bei 169 bis 170° unter theilweiser Sublimation. *β,α-Acetylisoamylacetylhydrazoxim*, $CH_3.C(NOH).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von *Isonitrosoäthylisohexylketon* auf Phenylhydrazin. Die gelblichen Blättchen schmelzen bei 115 bis 116°. *Acetylisoamylacetylosazon*, $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Die gelblichen Prismen schmelzen bei 133 bis 134°. *L. H.*

H. v. Pechmann. Diacetyl aus Acetaldehyd [1]). — Wie Verfasser früher gezeigt hat [2]), entsteht aus Formaldehyd durch Einwirkung von Phenylhydrazin in verdünnter, stark essigsaurer Lösung Glyoxalosazon. Es ist jetzt dem Verfasser gelungen, aus Acetaldehyd *Diacetylosazon* herzustellen, doch sind die Ausbeuten nicht befriedigend und Verbesserungsversuche bisher resultatlos geblieben. Andere Aldehyde lieferten fast gar keine Osazone, so dafs es scheint, als ob mit wachsendem Molekulargewicht die Reaction immer mehr zurücktritt. Zur Erklärung der Reaction mufs angenommen werden entweder, dafs die Aldehyde zuerst in Hydrazon übergehen und diese dann zu Osazon oxydirt werden, z. B. $2CH_3.CH:N.NH.C_6H_5 - H_2 = CH_3.C(N.NH.C_6H_5).C(N.NH.C_6H_5).CH_3$, oder dafs die Aldehyde zunächst die Benzoincondensation erleiden, z. B. $2CH_3.COH = CH_3.CH(OH).CO.CH_3$, und das Benzoin dann in das Osazon verwandelt wird. Von diesen Möglichkeiten hat die erstere deshalb mehr Wahrscheinlichkeit, weil auch Acetaldehydphenylhydrazon in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin Diacetylosazon liefert. Auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Quecksilberoxyd, Bleidioxyd und dergleichen, entsteht aus Acetaldehydhydrazon das Osazon. Durch Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung entstand merkwürdiger Weise etwas Acetophenon neben sehr geringen Mengen eines bis jetzt unaufgeklärten, stickstoffhaltigen, öligen Productes. Die Entstehung von Acetophenon ist vielleicht so zu erklären, dafs das Aldehydphenylhydrazon sich zuerst in Benzolazoäthan umlagert, dieses dann nach Art einer Diazoverbindung Stickstoff abspaltet und das Methylen schliefslich zu Carbonyl oxydirt wird: $CH_3.CH:N.NH.C_6H_5 \longrightarrow CH_3.CH_2.N:N.C_6H_5 \longrightarrow CH_3.CH_2.C_6H_5 \longrightarrow CH_3.CO.C_6H_5$. *Min.*

L. Bouveault. Condensation des Semicarbazids mit β-Diketonen [3]). — Um durch ein krystallisirtes Derivat das bei Einwirkung von Natriumacetylaceton auf 2-4-Dibromisopentan erhaltene Diketon zu charakterisiren, wurde ein *Semicarbazon* vom Schmelzp. 192 bis 193° hergestellt. Es ist wahrscheinlich, dafs das Semicarbazid auf das Diketon unter Bildung eines *Pyrazolkörpers* einwirkt. Bei der Einwirkung auf Acetylaceton entsteht leicht ein gut krystallisirender Körper vom Schmelzp. 107 bis 108°, *Dimethylpyrazolharnstoff*, $C_6H_9N_3$, wahrscheinlich hat sich die bei 192 bis 193° schmelzende Verbindung analog gebildet. *L. H.*

---

[1]) Ber. 31, 2123—2125. — [2]) Ber. 30, 2459; JB. f. 1897, S. 1385. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 77.

V. Vaillant. Einwirkung des Ammoniaks auf Dithioacetylaceton [1]. — Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von *Dithioacetylaceton*, so entsteht eine krystallinische, gelbe *Verbindung* $C_{10}H_{14}S_2O_4.2NH_4$. An der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur giebt sie Ammoniak ab unter Rückbildung von Dithioacetylaceton. Im geschlossenen Gefäfs oder beim gelinden Erwärmen entweicht Wasser, und es entsteht eine neue, in gelben Krystallen krystallisirende *Verbindung*, $C_{10}H_{14}N_2S_2O_2$, vom Schmelzp. 160°. Mit Methylamin entsteht ebenfalls eine krystallinische, gelbe Verbindung. *L. H.*

V. Vaillant. Einwirkung des Anilins auf Dithioacetylaceton [2]. — Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. *Dithioacetylaceton* mit 2 Mol. Anilin 12 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man gelbe Krystalle der *Verbindung* $[N.C_6H_5:(CH_3.CO.CH.C.CH_3)]_2:S$, welche bei 168° schmelzen. Das *Chlorhydrat* bildet weifse Blättchen. Benzidin bildet eine *Verbindung* $C_{22}H_{22}N_2S_2O_2$. Goldgelbe Krystalle, welche sich über 150° zersetzen. *L. H.*

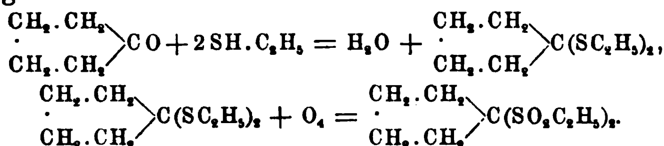
G. Ponzio und O. Prandi. Ueber das Acetylcaproyl [3]. — *Acetylcaproyl*, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, entsteht aus dem Monoxim mit Schwefelsäure. Die gelbe Flüssigkeit siedet bei 172 bis 173° unter einem Drucke von 732,8mm. *α,β-Acetylcaproylhydrazoxim*, $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 110°. Das *α-Acetylcaproylhydrazon* bildet glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 103 bis 104°. *Acetylcaproylosazon*, $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, entsteht durch Erhitzen des Hydrazons mit Phenylhydrazin auf 130°. Die gelblichbraunen Prismen schmelzen bei 117 bis 118°. *L. H.*

Sulfone. — C. Kippenberger. Die gerichtliche Chemie des Sulfonals [4]. — Zur Isolirung des *Sulfonals* extrahirt Verfasser die Leichentheile mit Benzol oder Chloroform, verdunstet den Auszug, zieht den Rückstand mit wenig Petroläther aus und löst dann in Wasser. Das bisherige Isolirungsverfahren führt nicht zum Ziele. Beim Erhitzen von Sulfonal mit Eisenpulver, mit Manganperoxyd oder Cyankalium entwickelt sich nicht Mercaptan, sondern Thioaceton. Im thierischen Körper wird das Sulfonal sehr rasch resorbirt. Im Koth der Versuchsthiere war kein Sulfonal zu finden, ebensowenig in der Milch; in den Harn gingen

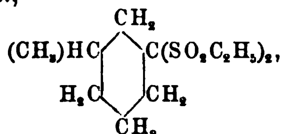
[1] Bull. soc. chim. [3] 19, 246—249. — [2] Daselbst, S. 692—694. — [3] Gazz. chim. ital. 28, II, 279—283. — [4] Pharm. Centr.-H. 39, 765.

nur minimale Mengen über, und im Magen waren nur erstaunlich geringe Mengen nachzuweisen. *Kühn.*

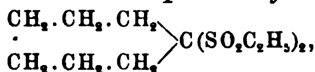
O. Wallach und Walther Borsche. Ueber Sulfonale cyklischer Ketone[1]). — Leitet man in eine eiskalte, aus 1 Mol. Pentanon und 2 Mol. Aethylmercaptan hergestellte Mischung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so erhält man ein hellgelbes Oel, welches bei der Oxydation mit einer 5 proc. Permanganatlösung *Pentanonsulfonal*, $C_8H_{18}O_4S_2$, liefert. Die Reaction vollzieht sich in folgender Weise:



Das Pentanonsulfonal ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, dünnen Tafeln vom Schmelzp. 127 bis 128°. — *Methylpentanonsulfonal*, $C_{10}H_{20}O_4S_2$, aus Methylpentanon (aus Methyladipinsäure) und Mercaptan, krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in glänzenden, schiefen Prismen vom Schmelzp. 110,5 bis 111,5°. — *Methylhexanonsulfonal*,



wird durch Condensation von Methylhexanon (aus Pulegon) und Mercaptan erhalten, ist schwer löslich in kaltem Wasser und schmilzt bei 104 bis 105°. — *Heptanonsulfonal*,



aus Suberon und Mercaptan, krystallisirt aus heißem Wasser in sternartig vereinigten Krystallen, aus absolutem Alkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 136 bis 138°. *Min.*

Kohlenhydrate. Pentosen und Hexosen.

A. Rümpler. Die Nichtzuckerstoffe der Rüben in ihren Beziehungen zur Zuckerfabrikation[2]). — Die Rübenzuckerfabrikation

[1]) Ber. 31, 338—339. — [2]) Großoctav, XII und 523 Seiten; Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898.

kann der Kenntnifs der in den Rüben vorkommenden Nichtzuckerstoffe nicht entbehren; denn der Zuckertechniker sieht sich sehr häufig vor die Aufgabe gestellt, diese Stoffe, die die Ausbeute oder die Reinheit des fertigen Productes vermindern, entweder vollständig zu entfernen oder in weniger die Fabrikation störende Substanzen umzuwandeln. Der Verfasser hat sich daher bemüht, in dem vorliegenden Werke den Inhalt aller Arbeiten möglichst vollständig und übersichtlich wiederzugeben, welche, überall zerstreut und daher den Fachgenossen nicht immer zugänglich und bekannt, über das hier behandelte Wissensgebiet im Laufe der Jahre veröffentlicht worden sind. Im Verein mit Lippmann's „Chemie der Zuckerarten“ [1]) ist das Buch bestimmt, die Summe unserer chemischen Kenntnisse von der Rübenzuckerfabrikation zu ziehen, und soll vornehmlich den Zuckerfabrikanten als Leitfaden dienen. Daher ist der zu bewältigende Stoff nicht so sehr nach chemisch systematischen Gesichtspunkten als vielmehr in stetem Hinblick auf die praktischen Bedürfnisse eingetheilt und bearbeitet. Zunächst werden die anorganischen Bestandtheile der Rüben behandelt und darauf die stickstofffreien organischen Nichtzuckerstoffe der Rüben, die vorkommenden Pflanzensäuren, Gummiarten, Kohlenhydrate und Gallertstoffe, die Farbstoffe, Fettsubstanzen und aromatischen Stoffe der Rübe besprochen. Dann folgen die stickstoffhaltigen Substanzen, die Amidosäuren, Lecithine, das Cholin, Betaïn, die Citrazinsäure und die pflanzlichen Eiweifsarten. Ein weiterer Abschnitt ist den Nichtzuckerstoffen der Melasse gewidmet. In dem folgenden und letzten Capitel geht der Verfasser auf das Verhalten der Nichtzuckerstoffe im Fabrikbetriebe näher ein und sucht die Vorgänge bei der Diffusion, der Scheidung und der Saturation auf wissenschaftlicher Grundlage aufzuklären, wobei er sich bewufst ist, dafs noch eine grofse Anzahl von Einzelstudien erforderlich ist, ehe eine Erklärung im vollen Umfange gelingen wird. Zur Erforschung hierher gehöriger Probleme anzuregen, ist mit ein Zweck des vorliegenden Buches, das somit nach Anlage und Inhalt den betheiligten Fachkreisen von unzweifelhaftem Werthe und Nutzen sein dürfte. *Kp.*

J. Weifs. Ueber die Bildung von Zucker aus Fett im Thierkörper [2]). — Die Bildung von Fett aus Zucker im thierischen Organismus ist wiederholt nachgewiesen worden; für den umgekehrten Vorgang, die Umwandlung von Fett in Zucker, liegt bis

[1]) Vgl. JB. f. 1895, S. 1285. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 542—544.

jetzt nur eine Angabe von Seegen[1]) vor. Verfasser fand, dafs frische Kaninchenleber, welche unter geeigneten Umständen mit Blut und einer Emulsion von Olivenöl in Gummilösung digerirt wird, aus dem Oel eine gewisse Menge Zucker oder, genauer, einen Stoff bildet, der alkalische Kupferlösung reducirt. Um zu prüfen, ob der Zucker vielleicht nur aus dem Glycerin des Oeles entstehe, wurden ähnliche Versuche mit reiner Palmitinsäure angestellt. Auch dabei wurde eine, freilich viel geringere Zuckerbildung beobachtet. *O. H.*

W. Will und F. Lenze. Nitrirung von Kohlenhydraten[2]). — Von der Vermuthung ausgehend, dafs die Beimengungen, welche die Haltbarkeit der Schiefsbaumwolle ungünstig beeinflussen, aus Salpetersäureestern von hydrolytischen Umwandlungsproducten der Cellulose bestehen möchten, haben die Verfasser eine gröfsere Anzahl von Nitraten der Zucker und verwandter Kohlenhydrate untersucht. Im Allgemeinen wurde die trockene, fein pulverisirte Substanz bei 0° in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. gelöst und dann tropfenweise unter steter Eiskühlung kalte concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 zugegeben. In der Regel wurden auf 1 g Zucker 10 ccm Salpetersäure und 20 ccm Schwefelsäure verwendet. Das Nitrirungsproduct scheidet sich meistens in Form von Oeltropfen, zuweilen als fester Niederschlag ab. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurden die Reactionsproducte bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Eiswasser gewaschen, wobei sie meist fest und zerreiblich wurden. Einige bleiben auch bei gewöhnlicher Temperatur fest; andere wurden über 0° wieder weich und syrupförmig; durch Auflösen in Alkohol und Wiederabscheiden wurden sie gereinigt, wobei die Mehrzahl der Nitrirungsproducte krystallisirte. Die so dargestellten Salpetersäureester sind löslich in Aceton, Eisessig, kochendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. In concentrirter Salzsäure sind sie in der Kälte unlöslich; beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Chlorentwickelung ein. Durch Kochen mit Wasser werden sie allmählich unter Abspaltung von Stickstoffoxyden zersetzt. Auch zersetzen sie sich leicht mit Alkalien und reduciren in der Wärme Fehling'sche Lösung. Die Nitrirungsproducte drehen die Polarisationsebene des Lichtes. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrchen zersetzen sie sich unter Aufschäumen und Entwickelung gelber Dämpfe zwischen 120 und 140°, bei raschem Erhitzen unter Explosion.

---

[1]) Seegen, Die Zuckerbildung im Thierkörper 1890, S. 151 ff. — [2]) Ber. 31, 68—90.

Auch bei langandauerndem Erwärmen bei 50°, zuweilen auch beim Lagern im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen sich die Zuckernitrate, wenn auch verschieden rasch. Soweit es möglich war, wurden die Präparate von Tenne krystallographisch untersucht.

I. *Monosaccharide.* a) *Pentosen.* Durch Eintragen von Rhamnose in Salpeterschwefelsäure erhielten Hlasiwetz und Pfaundler[1]) ein Trinitrat. Nach ihrem oben beschriebenen Verfahren bekamen die Verfasser *Rhamnosetetranitrat*, $C_6H_8(NO_3)_4O$, das sich beim Eintropfen der Schwefelsäure in die salpetersaure Lösung sofort als krystallinische Masse ausscheidet. Aus heifsem Alkohol scheidet sich die Verbindung in derben, wasserhellen, spiefsigen oder stabförmigen rhombischen Krystallen ab; leichter löst sie sich in Aceton, Eisessig oder Methylalkohol und krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in dicken Prismen. Drehungsvermögen in Methylalkohol $[\alpha]_D^{20} = - 68,4^{\circ}$. Das Nitrat schmilzt bei 135° und zersetzt sich bei 136° unter Gasentwickelung. Gegenüber der Lagerprobe bei 50° ist es ziemlich beständig. — *Arabinosetetranitrat*, $C_5H_6(NO_3)_4O$, bildet farblose, monokline Krystalle vom Schmelzp. 85°. Es ist leichter löslich und weniger beständig als die Rhamnoseverbindung; das Drehungsvermögen in frisch dargestellter alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D^{20} = - 101,3^{\circ}$, nach 20 Stunden — 90°. — *Xylose* liefert nach dem Nitrirungsverfahren der Verfasser ein in Wasser unlösliches dünnflüssiges Oel, das hauptsächlich aus dem *Tetranitrat* besteht und allmählich einzelne Krystallnadeln vom Schmelzp. 141°, aber von geringerem Stickstoffgehalt abscheidet. Trägt man die Xylose in eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ein, so entsteht *Xyloseanhydriddinitrat*, $C_5H_6(NO_3)_2O_2$, welches sich aus Alkohol in Kügelchen vom Schmelzp. 75 bis 80° ausscheidet. — b) *Hexosen.* Die feste, mitunter krystallinische Nitroglucose von Carey Lea[2]) wurde nicht erhalten. Es bildete sich *Glucosepentanitrat*, $C_6H_7(NO_3)_5O$, welches in Eiswasser zwar hart und zerreiblich, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder dickflüssig wird. Die Verbindung ist wenig beständig, zersetzt sich im Schmelzrohr bei 135° und verliert bei 50° in einem Tage 38 Proc. an Gewicht. In alkoholischer Lösung ist das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = + 98,7^{\circ}$. — Beim Nitriren der Galactose wurden zwei Pentanitrate erhalten, die durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten[3]). Das

---

[1]) JB. f. 1863, S. 586. — [2]) JB. f. 1868, S. 760. — [3]) Ueber analoge *Acetate* vgl. Tanret, JB. f. 1895, S. 1303.

schwerer lösliche *Galactose-α-pentanitrat*, $C_6H_7(NO_3)_5O$, besteht aus feinen, büschelig gruppirten, wasserhellen Nadeln, schmilzt bei 115 bis 116° und dreht $[\alpha]_D^{20} = + 124{,}7^0$. Im Schmelzrohr zersetzt es sich bei 126°, und bei 50° nach zehn Tagen. Das leichter lösliche *Galactose-β-pentanitrat* krystallisirt in durchsichtigen monoklinen Nadeln, schmilzt bei 72 bis 73°, zersetzt sich im Schmelzrohr bei 125° und in der Lagerprobe bei 50° innerhalb 24 Stunden. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = - 57^0$ in alkoholischer Lösung. Neben den beiden krystallisirten Pentanitraten war noch ein nicht näher untersuchtes Oel entstanden. — *d-Mannosepentanitrat*, $C_6H_7(NO_3)_5O$, krystallisirt in feinen, durchsichtigen rhombischen Nadeln, schmilzt bei 81 bis 82°, zersetzt sich im Schmelzrohr bei 124° und verliert bei 50° in 24 Stunden 46 Proc. an Gewicht. Drehung in 5 proc. alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = 93{,}3^0$. — Aus den Ketosen konnten keine Pentanitrate, sondern nur Trinitrate von Anhydriden erhalten werden, mit besserer Ausbeute durch Nitriren bei 15° als bei 0°. Aus Lävulose entstanden zwei *Lävulosantrinitrate*, $C_6H_7(NO_3)_3O_2$. Die α-Verbindung krystallisirt in glänzenden, farblosen, schnell verwitternden Nadeln, schmilzt bei 137 bis 139°, löst sich schwer in kaltem Alkohol und hat in 1 proc. methylalkoholischer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = 62^0$. Bei 50° ist die Verbindung beständig; im Schmelzrohr zersetzt sie sich bei 145°. Die *β-Verbindung* bildet weiße, kugelförmige Aggregate, welche bei 48 bis 52° schmelzen, sich in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln leicht lösen und schwächer rechts drehen; $[\alpha]_D^{20} = 20^0$ in 5 proc. alkoholischer Lösung. Zersetzungspunkt 135°, Gewichtsverlust bei 50° in acht Tagen 1 bis 3 Proc. Die beiden Lävulosannitrate entstanden auch, wenn die Lävulose mit Salpetersäure allein ohne Schwefelsäure nitrirt wurde, sowie beim Nitriren des Lävulosans von Gélis [1]). — *Sorbinosantrinitrat*, $C_6H_7(NO_3)_3O_2$, schmilzt unscharf bei 40 bis 45° und gleicht dem β-Lävulosannitrat; daneben entsteht ein öliges Product. — c) *Heptosen*. *α-Glucoheptosehexanitrat*, $C_7H_8(NO_3)_6O$, krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen Nadeln vom Schmelzp. 100° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = 104{,}8^0$ in 3,4 proc. alkoholischer Lösung.

II. *Glucoside*. Der Erwartung entsprechend, erwiesen sich die Salpetersäureester der synthetischen Glucoside, die keine Aldehydgruppe mehr enthalten, beständiger als die Zuckernitrate. *α-Methylglucosidtetranitrat*, $CH_3O . C_6H_7(NO_3)_4O$, krystallisirt in glänzenden, farblosen quadratischen Tafeln, welche bei 49 bis 50° schmelzen,

[1]) JB. f. 1859, S. 547.

sich bei 135° zersetzen und in der Lagerprobe bei 50° erst nach zwölf Tagen erheblichen Gewichtsverlust zeigen. Drehung in 6,2 proc. alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = 140°$. Fehling'sche Lösung wird nach längerem Erwärmen allmählich reducirt. Bei der Behandlung des Nitrates mit alkoholischem Schwefelammonium wird das α-Methylglucosid zurückgebildet. — *Methyl-d-mannosidtetranitrat* krystallisirt aus Alkohol in feinen asbestähnlichen Nadeln vom Schmelzp. 36° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = 77°$ in 2,5 proc. alkoholischer Lösung. Bei der Lagerprobe zersetzt es sich nach zehn bis zwölf Tagen.

III. *Bi- und Trisaccharide.* Mit Ausnahme des Rohrzuckers lassen sich die Bisaccharide leicht in feste Salpetersäureester überführen. Ein Nitrat des Rohrzuckers ist schon von Schönbein [1]) beschrieben, seine Zusammensetzung aber bis jetzt nicht sicher bestimmt worden. Die Verfasser erhielten nach ihrer Methode ein *Rohrzuckeroctonitrat*, $C_{12}H_{14}(NO_3)_8O_3$. Dasselbe scheidet sich durch Verdunsten seiner alkoholischen Lösung bei 0° in amorphen, baumförmig an einander gereihten Kügelchen aus, welche unscharf bei 28 bis 29° schmelzen und sich bei 135° zersetzen. In alkoholischer Lösung beträgt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = 52,2°$. Bei 50° zersetzt sich die Verbindung bald. — Vom *Milchzucker* sind schon vor längerer Zeit krystallisirte Nitroderivate beschrieben worden [2]); doch ist ihre Zusammensetzung unrichtig angegeben. Als die Nitrirung nach der Vorschrift von Gé [3]) ausgeführt wurde, entstand eine Verbindung, welche mit dessen Pentanitrat übereinstimmte, sich aber bei der Analyse als *Lactoseoctonitrat*, $C_{12}H_{14}(NO_3)_8O_3$, erwies. Der Ester krystallisirt in monoklinen Täfelchen, schmilzt bei 145 bis 146°, löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht in Methylalkohol, Aceton, Eisessig; in methylalkoholischer Lösung wurde $[\alpha]_D^{20}$ zu 74,2° gefunden. Die Verbindung zersetzt sich bei sehr langsamem Erhitzen im Schmelzrohr bei 135°; in der Lagerprobe bei 50° tritt erst nach einer Woche allmählich Zersetzung ein. Mit weniger concentrirter Salpetersäure wurde statt des Trinitrates von Gé ein *Lactosehexanitrat*, $C_{12}H_{16}(NO_3)_6O_5$, erhalten, das bei 70° allmählich schmilzt, sich bei 81° zersetzt und sich in 75 proc. Weingeist auflöst. — *Maltoseoctonitrat*, $C_{12}H_{14}(NO_3)_8O_3$, krystallisirt aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln und bildet beim langsamen Verdunsten der mit Aceton

---

[1]) JB. f. 1847/48, S. 1146; vgl. auch Reinsch, JB. f. 1849, S. 469; Vohl, daselbst, S. 470; Knop, JB. f. 1852, S. 657; Elliot, Amer. Chem. Soc. J. 4, 147. — [2]) Reinsch, Vohl, a. a. O. — [3]) JB. f. 1882, S. 1121.

versetzten Lösung derbe Krystalle, die bei 163 bis 164° unter Zersetzung schmelzen und sich bei 50° erst nach längerer Zeit zersetzen. Drehung in 3,5 proc. Eisessiglösung $[\alpha]_D^{20} = 128,6°$. — *Trehaloseoctonitrat*, $C_{12}H_{14}(NO_3)_8O_3$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, durchsichtigen, anscheinend rhombischen Blättchen, die bei 124° schmelzen und sich bei 136° zersetzen. Drehung in 4 proc. Eisessiglösung $[\alpha]_D^{18} = 173,8°$. — *Raffinosenitrat*, $C_{18}H_{21}(NO_3)_{11}O_5$, entsteht sowohl beim Nitriren von wasserfreier, wie von krystallwasserhaltiger Raffinose; es bildet kleine, kugelige, fadenförmig an einander gereihte Aggregate, schmilzt zwischen 55 und 65°, zersetzt sich bei 136°, sowie nach drei Tagen bei 50°. Drehung $[\alpha]_D^{20} = 94,9°$.

Läfst man die Zuckernitrate längere Zeit mit der Nitrirsäure in Berührung, so sinkt der Stickstoffgehalt der Producte, oder es entstehen Nitrate von Anhydriden der Zucker. Als Glucosepentanitrat fünf Tage lang mit Salpeterschwefelsäure stehen blieb, wurde eine leicht erstarrende, unscharf bei 60° schmelzende Verbindung erhalten, die nur noch 15,2 Proc. Stickstoff enthielt. Anscheinend dieselbe Verbindung entstand bei der Nitrirung des Glucosans von Gélis [1]). Das Lävoglucosan von Tanret [2]) lieferte beim Nitriren in geringer Ausbeute ein *Trinitrat*, $C_6H_7(NO_3)_3O_2$, welches aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 101° krystallisirt und ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -61,4°$ besitzt. — Aus Galactosenitrat wurde durch längere Behandlung mit der Nitrirsäure ein *Galactosantrinitrat* erhalten.

IV. *Stärke* und *Holzgummi*. Bei der Nitrirung der Stärke erhielt O. Mühlhäuser [3]) als höchste Stufe ein Gemenge von Hexa- und Pentanitrat, bezogen auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$. Die Verfasser führten die Nitrirung auf zweierlei Weise aus; das eine Mal wurde die getrocknete Stärke in kalte concentrirte Salpetersäure eingetragen und, als nach 24 Stunden Lösung eingetreten war, Schwefelsäure zugefügt; das andere Mal wurde die Stärke in die abgekühlte Mischung der beiden Säuren eingerührt, wobei sie sich nicht auflöst, sondern die Körnerform behält. In beiden Fällen liefs sich durch Ausziehen des Reactionsproductes mit Alkohol ein darin unlösliches *Stärkehexanitrat*, $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, isoliren. Dasselbe löst sich in einer Mischung von Alkohol und Aceton und scheidet sich nach dem Verdunsten des letzteren als weifses Pulver ab, das sich bei 194° ohne vorherige Schmelzung unter heftiger Explosion zersetzt. In Aceton und Essigester löst es sich leicht; in der Lagerprobe bei 50° ist es völlig stabil, wenn

[1]) JB. f. 1860, S. 510. — [2]) JB. f. 1894, S. 1112. — [3]) JB. f. 1892, S. 2732.

es sehr sorgfältig gereinigt war [1]). — Aus *Holzgummi* wurde ein *Dinitrat* [2]), $C_5H_6(NO_2)_2O_2$, als fast farblose, hornartige, in den sonst angewandten Lösungsmitteln fast unlösliche Masse gewonnen.

Vorstehende Untersuchungen ergeben, dafs die Kohlenhydrate (mit Ausnahme der Ketosen) sich leicht in die höchsten Salpetersäureester überführen lassen, welche den vorhandenen Hydroxylen entsprechen. Die höchsten Nitrate der Zucker lösen sich leicht in Alkohol, die der Stärke und Cellulose in Aceton. Die Zuckernitrate stimmen bezüglich der leichten Zersetzbarkeit und der *Unlöslichkeit in Wasser* mit den weniger stabilen Verunreinigungen der Schiefsbaumwolle überein. *O. H.*

Henry J. Horstman Fenton und Mildred Gostling. Wirkung von Bromwasserstoff in Gegenwart von Aether auf Kohlenhydrate und gewisse organische Säuren [3]). — Nachdem bei der Behandlung von Dihydroxymaleïnsäure mit Aether und Bromwasserstoffsäure der Diäthylester jener Säure erhalten worden war [4]), untersuchten die Verfasser noch das Verhalten von *Oxalsäure*, *Essigsäure*, *Benzoësäure*, *Stearinsäure* und *Borsäure* gegen dieselben Agentien. Die Säuren wurden mit alkohol- und wasserfreiem Aethyläther übergossen, dieser mit trockenem Bromwasserstoffgas gesättigt und die Mischung einige Tage stehen gelassen. In allen Fällen bildeten sich die Aethylester; bei den organischen Säuren war die Ausbeute ziemlich gut, bei der Borsäure gering. — Wenn Bromwasserstoff und Aether auf Kohlenhydrate einwirken, so treten oft intensive Purpurfärbungen auf. Für ihr Zustandekommen ist die Gegenwart von Aether förderlich, aber nicht nothwendig, da Bromwasserstoff allein die Färbung ebenfalls hervorbringt. Das farbige Reactionsproduct scheint dem von Stenhouse [5]) beschriebenen „*Metafurfurol*" ähnlich zu sein, welches bei der gewöhnlichen Darstellung des Furfurols in kleiner Menge als Nebenproduct erhalten wird. *Ketohexosen*, wie z. B. *Lävulose* oder *Sorbose*, und solche Kohlenhydrate, welche, wie *Rohrzucker* und *Inulin*, bei der Hydrolyse Ketohexosen liefern, geben in ein bis zwei Stunden *intensive Purpurfärbung*. *Aldohexosen*, wie *Dextrose*, *Galactose*, *Maltose* u. a. geben in einem bis zwei Tagen eine ziemlich *schwache Purpurfärbung*, während andere Kohlenhydrate, wie Arabinose, Gummi, Stärkemehl und Cellulose, dann mehrsäurige Alkohole, wie Mannit,

---

[1]) Höchst *nitrirte Cellulose* enthielt 13,82 Proc. Stickstoff in Uebereinstimmung mit Eder, JB. f. 1879, S. 834, *Nitrohydrocellulose* 13,72 Proc. — [2]) Vgl. Bader, JB. f. 1895, S. 1297. — [3]) Chem. News 77, 282—283; ausführlich Chem. Soc. J. 73, 554—559. — [4]) JB. f. 1897, S. 1298. — [5]) JB. f. 1850, S. 511.

Dulcit und Glycerin, eine braune, rothe oder gelbe Färbung erzeugen, die von jeder Purpurbeimischung frei ist. *Rhamnose* giebt am ersten Tage nur eine gelbrothe, bei längerem Stehen aber schwache Purpurfarbe. *Xylose* gleicht in ihrem Verhalten den Hexaldosen. Kork und Kleie färben sich mit dem Reagens nach einigen Stunden, unreife Johannis- oder Stachelbeeren schon nach wenigen Minuten purpurviolett; die Reaction kann also zur Erkennung gewisser Typen von Kohlenhydraten in Naturproducten dienen. — Weder bei der Darstellung von Estern aus Säuren und Aether, noch bei den beschriebenen Farbenreactionen kann Chlorwasserstoff an Stelle des Bromwasserstoffs angewandt werden. Nur die Lävulose färbt sich auch mit Chlorwasserstoff schwach purpurn.

O. H.

C. F. Cross, E. J. Bevan und Claude Smith. Reactionen der Kohlenhydrate mit Wasserstoffhyperoxyd [1]). — Durch die Resultate, welche Fenton [2]) bei der Behandlung von Weinsäure in Gegenwart von Eisensalz mit Wasserstoffhyperoxyd erhielt, wurden die Verfasser veranlafst, ähnliche Versuche mit Kohlenhydraten anzustellen. Ohne Eisen wirkt Wasserstoffhyperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf Zuckerarten nicht ein [3]); doch genügt ein Zusatz von $^1/_{10000}$ der Flüssigkeitsmenge an Eisen in Form von Eisenvitriol, um eine mit erheblicher Wärmeentwickelung verbundene Oxydation hervorzurufen. Nach der Reaction enthalten die Lösungen flüchtige und nicht flüchtige Säuren. Wenn *Dextrose* in 4 proc. Lösung mit soviel Wasserstoffhyperoxyd behandelt wird, dafs 1 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Zucker trifft, so entstehen 3 bis 7 Proc. (der Glucose) Essigsäure und 13 bis 18 Proc. Ameisensäure; die nichtflüchtige Säure besteht hauptsächlich aus 7 bis 10 Proc. Tartronsäure. Der Oxydationsrückstand besitzt aufserdem noch ein Reductionsvermögen, welches dem der Glucose fast gleichkommt; er giebt mit Phenylhydrazinacetat bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemenge zweier verschiedener Osazone und liefert mit Salzsäure 3,75 Proc. Furfurol. Die *Lävulose* lieferte bei gleicher Behandlung keine Furfuroide; die Säurebildung war geringer, und die zweibasische Säure schien von höherem Molekulargewicht zu sein. *Rohrzucker* scheint bei der Reaction zunächst der Hydrolyse zu unterliegen; die Producte entsprechen den aus einem Gemenge von Dextrose und Lävulose zu erwartenden. Die mit Phenyl-

[1]) Chem. News 77, 233—234; ausführlich Chem. Soc. J. 73, 463—472. — [2]) JB. f. 1894, S. 1023; f. 1895, S. 1228; f. 1896, S. 163; f. 1897, S. 1296. — [3]) Vgl. Wurster, Ber. 20, 2631; JB. f. 1887, S. 628, 2278.

hydrazin reagirenden „Ketonproducte“ konnten in keinem Falle krystallisirt erhalten werden; auch bildeten sie keine krystallisirbaren Acetate oder Benzoate. Die gemengten Reactionsproducte geben übrigens starke Jodoformreaction, woraus zu schliefsen, dafs der Procefs keine einfache Oxydation ist, sondern die Hexosenmoleküle eine innere Umlagerung erleiden. *O. H.*

Otto Ruff. Ueber die Verwandlung der d-Gluconsäure in d-Arabinose [1]). — Für den von Wohl [2]) zuerst ausgeführten Abbau des Traubenzuckers zu d-Arabinose kann man nach dem Verfasser folgende zwei einfachere, auf Oxydation der d-Gluconsäure beruhende Methoden benutzen. Danach wird gluconsaures Calcium in wässeriger Lösung entweder mit Brom in Gegenwart von Bleicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt; oder die Oxydation erfolgt mit Wasserstoffhyperoxydlösung unter Zusatz von etwas basischem Ferriacetat [3]) bei ungefähr 38°. In beiden Fällen wurde die Arabinose in Form ihres bisher noch nicht beschriebenen Oxims isolirt. Das *d-Arabinoseoxim*, $C_5H_{10}O_4:NOH$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen prismatischen Blättchen, welche bei 138 bis 139° schmelzen und sich bei höherer Temperatur lebhaft und unter Verbreitung von Blausäuregeruch zersetzen. In heifsem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, in kaltem schwieriger. Das Oxim zeigt Multirotation; in 8 proc. wässeriger Lösung wurde als Endwerth $[\alpha]_D^{20} = - 13,23^0$ beobachtet. Das zum Vergleich untersuchte *l-Arabinoseoxim* hat gleiche Krystallform, den nämlichen Schmelzpunkt und dreht ebenso stark nach rechts; $[\alpha]_D = + 13,31^0$. Das d-Arabinoseoxim geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure in *d-Arabinosephenylosazon*, $C_5H_8O_3(:N_2H.C_6H_5)_2$, über. Dieses schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Scheibler [4]) und Kiliani [5]) für die l-Verbindung, bei 159 bis 160°. Wird es aber erst aus Benzol, worin es recht schwer löslich ist, und dann aus Wasser umkrystallisirt, so schmilzt es bei 162 bis 163°. Ferner giebt das d-Oxim mit *p-Bromphenylhydrazin* in der Kälte ein in kugeligen Aggregaten farbloser, feiner Nadeln krystallisirendes *Hydrazon* vom Schmelzp. 163°, welches der gleich zusammengesetzten Verbindung der l-Arabinose [6]) entspricht. *O. H.*

M. M. B. Jazewitsch. Ueber den Zucker aus schleimigen

---

[1]) Ber. 31, 1573—1577. — [2]) JB. f. 1893, S. 859. — [3]) Vgl. Fenton, JB. f. 1896, S. 163; f. 1897, S. 1296; ferner das vorangehende Referat von Cross, Bevan und Smith. — [4]) JB. f. 1884, S. 1405. — [5]) JB. f. 1887, S. 2250. — [6]) E. Fischer, JB. f. 1894, S. 1099.

Elementen des thierischen Organismus[1]). — Das Auftreten von Pentosen im Harne der Diabetiker ist zuerst von Salkowski und Jastrowitz[2]) beobachtet worden. Die Untersuchungen von Hammarsten[3]) haben dann gezeigt, dafs an den Erscheinungen der Pentosurie die Pankreasdrüse betheiligt ist, deren Nucloproteïde beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Pentosen zerlegt werden. Um festzustellen, ob auch andere bei der Verdauung betheiligte Organe Pentosen in Verbindung mit Albuminoiden oder Nucleïnen enthalten, hat Verfasser den von Landwehr[4]) dargestellten thierischen Gummi, aus welchem letzter Forscher ein Kohlenhydrat von der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$, allerdings nicht krystallisirt, isolirt zu haben glaubte, sowie den Magen- und Darmschleim untersucht. Hierbei wurde durch Hydrolyse mit 2 proc. Schwefelsäure ein Zucker erhalten, der Fehling'sche Lösung reducirte und an den Eigenschaften und der Analyse seines Osazons als Hexose erkannt wurde. *Kühn.*

H. C. Prinsen Geerligs. Einwirkung von neutralen Salzen auf Glucose bei hoher Temperatur[5]). — Nach Lobry de Bruyn und Ekenstein[6]) wird d-Glucose durch geringe Mengen von Alkalien oder von Natriumacetat in d-Fructose übergeführt. Verfasser fand, dafs allgemein die Alkalisalze schwacher organischer Säuren diese Wirkung ausüben, und dafs die Salze starker Mineralsäuren, wenn auch in sehr geringem Grade, sich ähnlich verhalten. Ein Theil der d-Fructose wird hierbei, sobald sie im Ueberschufs vorhanden ist, wieder in d-Glucose zurückverwandelt. Rohrzuckermelassen, welche stets Salze organischer Säuren in grofser Menge enthalten, zeigen daher, selbst bei Anwesenheit von viel Invertzucker, nur geringe Drehung nach rechts oder links. *Kühn.*

Georg Pinkus. Ueber die Einwirkung von Benzhydrazid auf Glucose[7]). — Davidis[8]) beschrieb unter dem Namen *Benzosazone* eine Klasse von Verbindungen, welche aus Benzhydrazid und Zucker in alkalischer Lösung entstehen und auf 1 Mol. des Zuckers 4 Mol. des Hydrazides enthalten sollen. Da die Entstehung dieser Verbindungen in Widerspruch mit der Bildung der Phenylosazone stände, so hat Verfasser die Versuche von Davidis

[1]) Arch. sciences biolog. St. Petersb. 5, 379—394; Russ. Zeitschr. Pharm. 20, 372—373, 387—388, 399—401, 416—419, 431—432. — [2]) Centralbl. f. med. Wissensch. 19 u. 32; JB. f. 1892, S. 2228. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 28. — [4]) Daselbst 8, 123—127; JB. f. 1883, S. 1447. — [5]) Arch. f. Javasuikerindustrie 1898; Ref. Chem. Centr. 69, I, 712. — [6]) JB. f. 1896, S. 984; f. 1897, S. 1464. — [7]) Ber. 31, 31—37. — [8]) JB. f. 1896, S. 172, 993.

wiederholt und gefunden, dafs die Glucose durch das Alkali zunächst zersetzt wird und das angebliche *Glucosebenzosazon*, $CH_2OH.CHOH(.C:N_2H.C_7H_5O)_3.CH:N_2H.C_7H_5O$, ein Gemisch von *Glyoxalbenzoylosazon* $[.CH:N_2H.CO.C_6H_5]_2$ und *Methylglyoxalbenzoylosazon* $CH_3.C(:N_2H.CO.C_6H_5).CH:N_2H.CO.C_6H_5$ ist. Die beiden Verbindungen können durch heifsen Alkohol getrennt werden. Das darin unlösliche *Glyoxalbenzoylosazon* wurde zum Vergleich auch aus Glyoxal und Benzhydrazid dargestellt. Es bildet farblose, mikroskopische Krystallnädelchen, ist in den üblichen neutralen Solventien fast unlöslich, nur löslich in Natronlauge und durch Essigsäure wieder fällbar, fängt über 300° zu sintern an und zersetzt sich gegen 380° vollständig. Das *Methylglyoxalbenzoylosazon* löst sich in 400 Thln. siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in lancettförmigen Blättchen, ähnlich aber kleiner aus heifsem Aceton, wovon es doppelt soviel zur Lösung braucht. Es löst sich auch in Phenol, dagegen fast gar nicht in Wasser. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht mit hellgelber Farbe und wird durch Essigsäure wieder gefällt. Bei 251 bis 252° schmilzt es unter völliger Zersetzung. In gröfserer Menge erhält man die Verbindung durch Behandlung von Glycerose [1]), Methylglyoxal [2]) oder Nitrosoaceton unter geeigneten Bedingungen mit Benzhydrazid. Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin liefs sich das Methylglyoxalbenzoylosazon in *Methylglyoxalphenylosazon* [2]) $CH_3.C_2H(:N_2H.C_6H_5)_2$ überführen, das bei derselben Temperatur 148° schmolz, wie ein aus Methylglyoxal direct hergestelltes Präparat. Die nämliche Verbindung entsteht auch beim Erwärmen von Glucose mit Phenylhydrazin und Natronlauge auf dem Wasserbade. Indessen gelingt es nicht, sie aus einer mit Alkali zersetzten Zuckerlösung durch *nachträglichen* Zusatz von Phenylhydrazin zu erhalten; das Hydrazin mufs das Methylglyoxal im Augenblick der Entstehung der weiteren Wirkung des Alkalis entziehen. — Zur Erklärung des Auftretens von Methylglyoxal könnte man annehmen, dafs sich die Glucose in 2 Mol. Glycerinaldehyd spalte und dieser sich weiter über Methylglyoxal als Zwischenproduct in Milchsäure verwandele. In der That giebt sowohl rohe Glycerose, wie auch reines Dihydroxyaceton [3]) beim Erwärmen in saurer Lösung im Destillat viel Methylglyoxal. Aber diese Umwandlung findet in alkalischer Lösung nur in sehr geringem Mafse statt, wodurch die Annahme von Glycerinaldehyd

---

[1]) JB. f. 1887, S. 2245. — [2]) Daselbst, S. 1159. — [3]) Piloty, JB. f. 1897, S. 1413.

als Zwischenproduct bei der Reaction von Davidis an Wahrscheinlichkeit sehr verliert. Verfasser hält daher das von Emmerling und Loges[1]) bei der Destillation von Glucose mit Aetzkali erhaltene *Acetol* für das primäre Reactionsproduct. Wenn man eine rohe Acetollösung mit Benzhydrazid erwärmt, so scheidet sich nach einiger Zeit Methylglyoxalbenzosazon ab, und zwar unter sonst gleichen Umständen viermal soviel aus schwach alkalischer als aus schwach essigsaurer Lösung. Die Entstehung des Methylglyoxalosazons aus dem Acetol $CH_3.CO.CH_2OH$ ist ein der Glucosazonbildung aus Fructose analoger Oxydationsprocefs. — Bei dieser Gelegenheit wurde auch das von Laubmann[2]) als Oel beschriebene *Acetolphenylhydrazon* $CH_3.C(:N_2HC_6H_5).CH_2OH$ nochmals dargestellt. Es scheidet sich aus Benzollösung in dicken, glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 100 bis 102° aus, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol. *O. H.*

W. H. Claus und A. Rée in Clayton b. Manchester, England. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten des p-Phenetidins mit Glucose und Galactose. D. R.-P. Nr. 97736[3]). — Man erhitzt Glucose oder Galactose mit p-Phenetidin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Das *Glucosephenetidid* bildet glänzende, weifse Nädelchen vom Schmelzp. 160°. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sehr schwer in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Silbersalze werden in wässeriger Lösung leicht reducirt. *Galactosephenetidid* verhält sich ähnlich; es schmilzt bei 165°. Beide Substanzen zeigen gelindere toxische Eigenschaften als die ähnlichen, aus Anilin hergestellten Präparate. *Sd.*

E. Pflüger. Untersuchungen über die quantitative Analyse des Traubenzuckers[4]). — Die Behauptung Allihn's, dafs einmaliges Aufkochen mit der Fehling'schen Lösung vollkommen genüge, ist irrig; Verfasser findet bei halbstündigem Kochen 8,9 Proc. Kupfer mehr wie bei einmaligem Aufkochen. Auch die Art des Kochens übt einen Einflufs aus. Die Aenderungen, welche die Menge des Kupferoxyduls nach dem Kochen vor Abfiltration der blauen Flüssigkeit und Auswaschen mit Wasser erfährt, werden durch zwei verschiedene Reactionen bedingt; einmal genügt die noch hohe Temperatur der Flüssigkeit nach dem Kochen, um

---

[1]) JB. f. 1881, S. 983; f. 1883, S. 979. — [2]) JB. f. 1887, S. 1179. — [3]) Patentbl. 19, 454. — [4]) Pflüger's Arch. Physiol. 69, 399—471; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1493.

neues Kupferoxydul zur Abscheidung zu bringen, und dann löst der atmosphärische Sauerstoff gefälltes Kupferoxydul wieder auf. Die besten Filterpapiere, selbst Asbestfilter, halten das Kupferoxydul nicht vollständig zurück. Zum Filtriren bedient sich Verfasser einer besonderen Vorrichtung, bezüglich derer auf das Original verwiesen wird. Die Kupferoxydmethode, bei welcher das Kupferoxydul in einer Platinschale durch Glühen in Oxyd übergeführt und als solches gewogen wird, findet Verfasser zuverlässig. Die Kupferrhodanürmethode nach Volhard giebt einen Fehler bis 0,50 Proc., der aber fortfällt, wenn die Atomgewichtszahl des Kupfers zu 63,47 anstatt zu 63,18 angenommen wird. Das Kupfer, welches aus dem gewogenen Kupferoxydul berechnet wurde, stimmt genau mit dem nach Allihn durch Reduction mit Wasserstoff ermittelten Kupfer überein. Die Fehling'sche Lösung scheidet auch ohne Zucker beim Erwärmen Kupferoxydul ab, das sich aber nur nachweisen und annähernd bestimmen läfst, wenn der atmosphärische Sauerstoff ferngehalten wird und die Filtration erst nach vollzogener Sedimentbildung stattfindet. *Kühn.*

E. Riegler. Ein neues titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers, des Milchzuckers, sowie auch anderer die Fehling'sche Lösung reducirender Körper[1]). — Unabhängig von Lehmann[2]) beschreibt Verfasser ebenfalls das Verfahren, eine abgemessene Menge Zuckerlösung mit einer abgemessenen überschüssigen Menge Fehling'scher Flüssigkeit zu erwärmen und im Filtrat das in Lösung gebliebene Kupfer jodometrisch nach der Methode von de Haën zu bestimmen, welche auf der Gleichung $2 CuSO_4 + 4 KJ = 2 K_2SO_4 + Cu_2J_2 + 2 J$ beruht. — Soll nach diesem Verfahren der *Milchzucker* in der *Milch* bestimmt werden, so scheidet man die Eiweifsstoffe (und das Fett) mit dem *Asaprolreagens* ab. Dieses besteht aus einer filtrirten Lösung von 15 g Asaprol und 15 g krystallisirter Citronensäure in 500 ccm Wasser. Von dem unbegrenzt haltbaren Reagens giebt man 15 ccm in ein 100 ccm Mefskölbchen, hierauf 10 ccm Milch und Wasser bis zur Marke; man schüttelt durch, erwärmt auf 60° und filtrirt. In 20 ccm des Filtrates wird der Milchzucker bestimmt; der auf dem Filter getrocknete Niederschlag kann zur Fettbestimmung durch Aetherextraction und hernach auch zur Ermittelung des Gesammtstickstoffs nach Kjeldahl verwendet werden. — Bezüglich der Titerstellung des unterschwefligsauren

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 22—25. — [2]) JB. f. 1897, S. 1493.

Natriums kann auf ein früheres Referat [1]) verwiesen werden. Zur Bereitung stets frischer Stärkelösung schüttelt Verfasser ein Stück Oblate mit destillirtem Wasser und filtrirt. *O. H.*

K. B. Lehmann. Bemerkung zu der Arbeit von Prof. Dr. E. Riegler etc. [2]). — Enthält eine Prioritätsreclamation gegenüber der im voranstehenden Auszuge wiedergegebenen Abhandlung. *O. H.*

E. Riegler. Entgegnung auf K. B. Lehmann's Bemerkung etc. [3]). — Verfasser erwidert, daſs seine Arbeit bereits am 13. April 1897 bei der Redaction der Zeitschr. für anal. Chem. eingelaufen sei und er das Princip des Verfahrens schon in den Wiener medicin. Blättern 1895, Nr. 22 veröffentlicht habe. *O. H.*

L. Maquenne. Ueber die Bestimmung der Glucose nach der Methode von Lehmann [4]). — Die von Lehmann [5]) angegebene jodometrische Modification der Fehling'schen Zuckertitrirung vereinfacht der Verfasser in der Weise, daſs er das ausgeschiedene Kupferoxydul nicht abfiltrirt, sondern die jodometrische Bestimmung des noch gelösten Kupfers in der unfiltrirten Flüssigkeit und in Gegenwart eines groſsen Ueberschusses von Schwefelsäure vornimmt, der die Reaction des Jodkaliums auf das Kupfersulfat beschleunigt. In eine Kochflasche bringt man 10 ccm Fehling'sche Lösung, dann soviel Zuckerlösung, daſs weniger als 50 mg Zucker darin sind; hierauf füllt man mit Wasser bis zu 30 ccm auf, erhitzt rasch und erhält zwei Minuten im Kochen. Nun kühlt man mit Wasser, fügt 20 ccm einer Schwefelsäure zu, welche im Liter 500 ccm H_2SO_4 enthält, sodann 10 ccm einer 10 proc. Jodkaliumlösung und titrirt alsbald mit 2 proc. Natriumhyposulfitlösung, wobei man den nöthigen Stärkekleister erst gegen Ende der Operation zusetzt. Da man die Fehling'sche Lösung vorher auf dieselbe Weise titrirt hat, zeigt der Minderverbrauch an Hyposulfit das vom Zucker reducirte Kupfer an.

Saccharose in mg	Hyposulfit in ccm	Saccharose in mg	Hyposulfit in ccm	Saccharose in mg	Hyposulfit in ccm
2,5	0,90	20,0	7,45	40,0	14,45
5,0	1,80	25,0	9,20	45,0	16,15
10,0	3,75	30,0	10,95	50,0	17.80
15,0	5,65	35,0	12,70		

[1]) JB. f. 1896, S. 2053. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 311. — [3]) Daselbst, S. 443. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 926—927. — [5]) JB. f. 1897, S. 1493; vgl. auch Riegler, vorstehende Referate.

Vorstehende Tabelle giebt die Volume Hyposulfitlösung an, welche bestimmten, auf gewöhnliche Art invertirten Saccharosemengen entsprechen. *O. H.*

G. Bruhns. Ueber die Zuckerbestimmungsmethode von Kjeldahl[1]. — Die Methode von Kjeldahl[2], nach welcher die Reduction der Fehling'schen Lösung durch 20 Minuten langes Erhitzen im kochenden Wasserbade in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden soll, wird kritisch beleuchtet und als unzweckmäfsig verworfen. Die lange Dauer des Erhitzens bringt, abgesehen von dem Zeitverlust, den Nachtheil einer Reduction des *Rohrzuckers* mit sich, welche den mitgetheilten Analysen zufolge erheblich ins Gewicht fällt und durch die stärkere Alkalität der von Kjeldahl benutzten Kupferlösung, gegenüber der meist angewandten schwächeren Meifsl-Herzfeld'schen Lösung, noch vergröfsert wird, so dafs bei Gegenwart von Rohrzucker die Kjeldahl'sche Methode überhaupt unanwendbar ist. An Stelle der von Kjeldahl benutzten Asbestfilter schlägt Verfasser die Anwendung von quantitativen Papierfiltern vor, deren Absorptionskraft für Kupfer nur gering ist und als constanter Factor in Abzug gebracht werden kann. *Kühn.*

G. Bruhns. Eine Methode zur Reduction von Kupferoxyd[3]. — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre[4] aus anderer Quelle[5] berichtet. *Kühn.*

K. Andrlík und H. Hranička. Reduction des Kupferoxyds mittelst Methylalkohols bei der Invertzuckerbestimmung[6]. — Das bei der Reduction erhaltene Kupferoxydul wird nach dem abgeänderten Verfahren von Hefelmann[7] im Goochtiegel gesammelt und in glühendem Zustande mit Methylalkohol, der auch von G. Bruhns[8] und K. Farnsteiner[9] vorgeschlagen wird, in einem kleinen Becherglase unter möglichstem Abschlufs der Luft zu metallischem Kupfer reducirt und als solches gewogen. Dasselbe Asbestpolster kann fünfmal hintereinander im Goochtiegel benutzt werden. *Kühn.*

J. Formánek. Ueber die Bestimmung des Zuckers auf elektrolytischem Wege[10]. — Man verfährt bei der Bestimmung

---

[1] N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 41, 105—112, 119—131. — [2] JB. f. 1895, S. 3004. — [3] N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 41, 4—8. — [4] JB. f. 1897, S. 1496. — [5] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 573—575. — [6] Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 22, 216—221; Ref. Chem. Centr. 69, I, 275. — [7] JB. f. 1895, S. 3011. — [8] Vgl. das vorangehende Referat. — [9] JB. f. 1897, S. 1495. — [10] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 320—322.

des *reducirenden Zuckers* genau nach der Allihn'schen Methode bis zur Abscheidung des Kupferoxyduls; letzteres wird auf einem Filter gesammelt, welches aus schwedischem Filtrirpapier hergestellt wird, das zuvor durch Maceration mit Salzsäure und nachherige Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure vorbereitet wurde. Filter, die nicht so behandelt wurden, eignen sich nicht, weil sie Kupferlösung zurückhalten. Der Kupferniederschlag wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, so dafs er beständig vom Wasser bedeckt ist; dann löst man ihn in möglichst wenig warmer Salpetersäure (spec. Gew. 1,2), wäscht das Filter mit heifsem Wasser nach, giebt zu der Lösung vorsichtig so viel Ammoniak, bis eben Bläuung eintritt, dann bei Mengen bis 0,5 g Kupfer 20 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,96 und 20 ccm einer 25 proc. Ammoniumnitratlösung, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysirt mit einem Strome von 2 Amp. Die Ausscheidung wird dann wie üblich weiter behandelt. Das Verfahren soll gute Resultate liefern und empfiehlt sich für Laboratorien mit entsprechender Einrichtung, wenn gleichzeitig mehrere Bestimmungen auszuführen sind.
Smdt.

Otto Rosenheim und Philipp Schidrowitz. Ueber Fehling'sche Lösung [1]. — Veranlafst durch eine Mittheilung von Jovitschitsch [2]) und in Fortsetzung einer früheren Untersuchung [3]) veröffentlichen die Verfasser noch folgende Versuchsresultate. Wenn man genau nach Jovitschitsch Fehling'sche Lösung mit Mineralsäuren nicht ganz neutralisirt und sie durch Zusatz von ungesäuerter Lösung wieder deutlich alkalisch macht, so reducirt sie sich weder in der Kälte noch in der Wärme. Aber auch wenn man die Fehling'sche Lösung mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsäure schwach ansäuert und dann mit frischer Lösung wieder deutlich alkalisch macht, bleibt sie in der Kälte ganz klar. Beim Kochen entsteht zwar eine schwache gelbe Ausscheidung, die aber nur zum kleineren Theil aus Kupferhydroxydul, zum gröfseren Theil aus organischer Substanz besteht [4]) und wegen ihrer Geringfügigkeit zu Irrthümern keine Veranlassung geben kann. Natürlich wollen die Verfasser damit nicht die Aufserachtlassung der bekannten Regel empfehlen, dafs alle mit Fehling'scher Lösung zu prüfenden Flüssigkeiten zuerst alkalisch gemacht werden sollen. *O. H.*

---

[1]) Chem. News 77, 97. — [2]) JB. f. 1897, S. 960; vgl. auch Gerock, Ber. 30, 2865; Siegfried, Ber. 30, 3133. — [3]) Chem. News 76, 318. — [4]) Vgl. Nihoul, JB. f. 1893, S. 2222; f. 1894, S. 2655.

J. Bishop Tingle. Notiz über Fehling's Lösung[1]. — Wegen der von Jovitschitsch[2]) betonten Unbeständigkeit der Fehling'schen Lösung empfiehlt der Verfasser die Anwendung der von Purdy[3]) vorgeschlagenen Mischung. Zur Herstellung derselben werden 4,742 g krystallisirter Kupfervitriol in 200 ccm Wasser und 38 ccm Glycerin aufgelöst. Andererseits löst man 23,5 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser, mischt die beiden Lösungen, fügt 450 ccm Ammoniakwasser von 0,9 spec. Gew. zu und füllt mit Wasser bis zu 1000 ccm auf. Von dieser Lösung zeigen 35 ccm 0,02 g Dextrose an. Bei der Titrirung von Traubenzucker verdünnt man 35 ccm der Kupferlösung mit etwa 70 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und tropft die Zuckerlösung aus einer Bürette bis zum Verschwinden der blauen Farbe ein. Dabei entsteht kein Niederschlag. Die Kupferlösung ist unbegrenzt lange haltbar[4]). *O. H.*

G. Luff. Ueber das Kaliumcitrat-Kupferoxyd zur Bestimmung reducirender Zuckerarten[5]). — Die wirksame Substanz der Fehling'schen Lösung läſst sich nicht in krystallinischem Zustande isoliren; wird aber die Weinsäure durch Citronensäure ersetzt, so kann das entsprechende Citrat als Kupfer-Kaliumdoppelsalz leicht in dunkelblauen Krystallen, und zwar in folgender Weise, gewonnen werden: 35,9 g durch Fällung von Natriumcitrat mit Kupfersulfat darstellbares grünes Kupfercitrat (1 Mol.) werden mit 63 g Citronensäure (3 Mol.) und mit 67,2 g Kaliumhydroxyd (12 Mol.) in Wasser gelöst. Aus der tiefblauen Flüssigkeit wird durch Alkohol ein blauer Syrup gefällt, welcher bald zu dunkelblauen Krystallen erstarrt; diese haben die Zusammensetzung $K_6Cu(C_6H_4O_7)_2 . 6H_2O$; das Kupfer vertritt hierin offenbar zwei typische Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxylgruppen in 2 Mol. Citronensäure. Die Lösung dieses Salzes in Wasser oder Kalilauge ist unbeständig und scheidet alsbald Kupferhydroxyd ab, sie wird aber durch Zusatz von Natriumcitrat haltbar gemacht; Zuckerlösungen fällen daraus gelbes Kupferoxydulhydrat aus. *Kühn.*

G. Luff. Ueber die Auffindung stöchiometrischer Beziehungen bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung[6]). — Die Beziehung der Menge des reducirten Kupferoxyds zur Menge des

[1]) Amer. Chem. J. 20, 126—127. — [2]) JB. f. 1897, S. 960; vgl. auch vorstehendes Referat und die dazu angegebene Literatur. — [3]) Practical Urine Analysis, 3d edition, Philadelphia 1896. — [4]) Vgl. auch Pavy u. A., JB. f. 1879, S. 1067 f.; Allein und Gaud, JB. f. 1894, S. 2658; Gaud, Peska, Allen, JB. f. 1895, S. 3006 ff. — [5]) Zeitschr. ges. Brauw. 21, 319—320. — [6]) Daselbst, S. 392—394, 410—412.

Zuckers bei gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen ist in Lösungen verschiedener Concentration bekanntlich nicht constant; in einer $^1/_4$ proc. Zuckerlösung z. B. reducirt die gleiche Menge Traubenzucker etwa 7 Proc. mehr Kupferoxyd wie in einer 1 proc. Verfasser hat nun gefunden, dafs innerhalb der angegebenen Concentrationsgrenzen bei der Bestimmung des Traubenzuckers und des Malzzuckers constante Kupferzahlen erhalten werden können, wenn Kupferlösungen angewandt werden, welche kein fixes Alkalihydroxyd enthalten, und in welchen nicht weinsaures, sondern citronensaures Natrium die Rolle der Doppelsalzbildung übernimmt. Hiermit ist zugleich der Vortheil verknüpft, dafs man von einer bestimmten chemischen Verbindung, dem krystallisirten *Kupferoxyd-Kaliumcitrat*[1]), ausgehen kann. In wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumcitrat ist dieses Doppelsalz selbst beim Kochen haltbar, scheidet aber bei Einwirkung auf Zuckerlösungen analog der Fehling'schen Lösung sofort Kupferoxydul aus. Verfasser arbeitete theils mit dieser neutralen Kupferlösung, theils mit einer solchen, welche Natriumcarbonat enthielt. Natriumcarbonat erhöht die Lösungsfähigkeit des Kupferoxydkaliumcitrats, bietet also den Vortheil, dafs mehr Kupfer zur Wirkung gebracht werden kann, und wirkt aufserdem vermehrend auf die Menge des reducirten Kupfers ein. Bezüglich der Ausführung der Versuche und der analytischen Ergebnisse wird auf das Original verwiesen. Es geht daraus hervor, dafs es dem Verfasser gelungen ist, für Traubenzucker und Malzzucker bei gleicher Arbeitsweise in Lösungen verschiedener Concentration ($^1/_4$- bis 1 proc.) die Constanz der Reduction nachzuweisen. Die stöchiometrischen Beziehungen zwischen Zucker und Kupfer aufzufinden, gelang dem Verfasser aber nicht, da ihm keine chemisch reinen Zucker zur Verfügung standen. *Kühn.*

Giulio Morpurgo. Ueber die Bedeutung des Bleicarbonates in der chemischen Analyse[2]). — Mit Soda gefälltes und mit Kohlensäure gesättigtes Bleicarbonat eignet sich, in Form eines kalten Breies angewandt, sehr gut zur Entfärbung und zur Reinigung von Flüssigkeiten, deren Gehalt an Zucker polarimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt werden soll. Verfasser hat dasselbe in der Harnanalyse, sowie bei der Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln, namentlich von Rothweinen, mit Erfolg benutzt. In Lösung gegangenes Blei kann leicht durch gepulvertes Natriumsulfat entfernt werden. Auch bei der Bestimmung der Gerbsäure,

---

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Pharm. Post 31, 17—18.

des Mannits, des Glycerins und anderer Stoffe hat Verfasser Bleicarbonat erfolgreich angewendet. *Kühn.*

C. A. Crampton. Glucose in Butter[1]). — Glucose wird zuweilen zugleich mit Salz als Conservirungsmittel für Butter gebraucht, die nach Tropenländern exportirt wird. Verschiedene von dem Verfasser untersuchte Proben enthielten 5 bis 6,5 Proc. davon, als „Conditorglucose" berechnet. Eine nach Guadeloupe exportirte „rothe Butter" enthielt 13,5 Proc. Glucosesyrup. Die Ermittelung des Glucosegehaltes geschieht am besten durch Auswaschen der Butter mit heifsem Wasser im Scheidetrichter und Prüfung der Lösung im Polarimeter oder mit Fehling'scher Flüssigkeit. Man kann die Glucose auch aus der Differenz bestimmen, indem man die Butter mit Aether auszieht, den gewogenen Rückstand verascht und von dem Glühverlust die Stickstoffmenge mal 6,25 als Eiweifsstoffe abzieht. Doch giebt diese indirecte Methode zu niedrige Resultate. *O. H.*

Ed. Polenske. Ueber die quantitative Bestimmung des Zuckers im Fleisch und Harn[2]). — Statt einer alkalischen Kupferlösung wendet Verfasser zur Titration eine ammoniakalische an, wie dies schon von Peska[3]) vorgeschlagen wurde. 200 g feingehacktes Fleisch werden mit 600 g Wasser zerrührt, mit Essigsäure angesäuert (Bleiacetat ist nicht zu empfehlen, weil die grofse, zur Fällung nothwendige Menge dieses Salzes Zuckerverluste herbeiführt), zum Sieden erhitzt und colirt. Der ausgeprefste Rückstand wird noch zweimal mit 200 g Wasser wie oben extrahirt. Die vereinigten, mit Thierkohle entfärbten Auszüge werden bis auf etwa 250 ccm concentrirt, mit Ammoniak schwach übersättigt, bis auf 300 ccm aufgefüllt, filtrirt und mit einigen Tropfen Eisessig neutralisirt. In den so erhaltenen, fast farblosen Auszügen wurde der dem Fleische zugesetzte Zucker wiedergefunden. Dem Fleische zugesetzter Rohrzucker erschwert die Bestimmung, weil bei der Inversion desselben auch das Glycogen hydrolysirt wird. Auch für die Untersuchung diabetischer Harne ist die Titration mit ammoniakalischer Kupferlösung anwendbar und liefert sogar bessere Resultate wie die gewichtsanalytische Methode. Bei manchen zuckerarmen Harnen hat sich die alkalische Kupferlösung sogar als unbrauchbar erwiesen, weil, ebenso wie beim Fleisch, das sich ausscheidende Kupferoxydul zu fein vertheilt ist und

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 201—206. — [2]) Arb. Kaiserl. Ges.-Amt 14, 149—152. — [3]) N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 1895, S. 165; JB. f. 1895, S. 3006.

sich nicht schnell genug absetzt, um den Endpunkt der Titration genau erkennen zu lassen. *Kühn.*

Robert Breuer. Ueber das freie Chitosamin[1]. — Das Chitosamin oder Glucosamin ist bis jetzt nur in einigen Salzen und anderen Derivaten[2], nicht aber im freien Zustande bekannt. Wenn man die freie Base aus dem Hydrochlorid mit Silber- oder Quecksilberverbindungen, mit freien oder kohlensauren Alkalien und dergleichen abscheiden will, so erhält man nur syrupförmige, schon zersetzte Producte, welche mit Salzsäure kein Chitosaminhydrochlorid mehr zurückliefern. Wenn man aber das trockene Hydrochlorid bei Zimmertemperatur mit einer alkoholischen Lösung von Diäthylamin behandelt, so löst sich Diäthylammoniumchlorid auf, und das freie *Chitosamin* $C_6H_{11}(NH_2)O_5$ scheidet sich in feinen Krystallnadeln ab. Es bräunt sich bei 105° und schmilzt unter schwacher Zersetzung bei 110°. Das Chitosamin löst sich aufserordentlich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit; in Aethylalkohol ist es schwer löslich; von kochendem Methylalkohol braucht es 38 Thle. zur Lösung und läfst sich, allerdings unter Verlust, daraus umkrystallisiren; in Chloroform, Aether u. s. w. ist es unlöslich. Drehungsvermögen in wässeriger Lösung ungefähr $[\alpha]_D = +48°$. Vollkommen trocken (über Schwefelsäure) hält sich das Chitosamin unverändert; an feuchter Luft zersetzt es sich bald, schneller noch und unter Ammoniakabspaltung in wässeriger Lösung, besonders beim Erwärmen. Eine frisch bereitete Chitosaminlösung giebt mit Salzsäure und Alkohol eine krystallinische Fällung des Hydrochlorides; bleibt die Lösung 24 Stunden stehen, oder wird sie kurze Zeit erwärmt, so giebt sie keinen krystallinischen Niederschlag mehr und läfst beim Eindampfen mit den Reagentien nur schwarze Zersetzungsproducte zurück. Freies Chitosamin reducirt alkalische und neutrale Lösungen von Schwermetallsalzen schon in der Kälte nach kurzer Zeit. Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht Phenylglucosazon. — Die Darstellung von *Salzen* und anderen *Derivaten* gelingt meist nur unter bestimmten, im Original angegebenen Bedingungen. Das *Hydrojodid* $C_6H_{13}NO_5, HJ$ krystallisirt aus wässeriger oder alkoholischer Lösung in glasglänzenden, farblosen Platten; es bräunt sich über 135° und zersetzt sich ohne scharfen Schmelzp. bei 165°. Das *Oxalat* $(C_6H_{13}NO_5)_2C_2H_2O_4$

[1] Ber. 31, 2193—2200. — [2] Vgl. besonders Tiemann, JB. f. 1884, S. 606; f. 1886, S. 706; f. 1894, S. 1027; E. Fischer u. F. Tiemann, daselbst, S. 1108; Winterstein, JB. f. 1896, S. 1000.

bildet feine Nadeln, welche bei 153° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Wasser und nicht in anderen Flüssigkeiten lösen. Salze mit Schwefelsäure, Weinsäure und Citronensäure wurden ebenfalls krystallisirt erhalten. — *Acetylchitosamin* $C_6H_{12}(C_2H_3O)NO_5$ krystallisirt aus Methylalkohol in dicken Nadeln, bräunt sich über 150° und zersetzt sich bei 190° ohne scharfen Schmelzpunkt; es löst sich leicht in Wasser und in kochendem Methylalkohol. Das *Chitosaminoxim* $C_6H_{11}(NH_2)O_4:N.OH$ kann sowohl aus Chitosamin und Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung, wie auch durch Behandlung von salzsaurem Chitosaminoxim mit alkoholischem Diäthylamin bereitet werden. Es krystallisirt aus Methylalkohol in harten Prismen, bräunt sich gegen 100° und schmilzt nicht ganz scharf bei 127°. Das *Chitosamindiphenylhydrazon* $C_6H_{11}(NH_2)O_4:N.N(C_6H_5)_2$ bildet lange, farblose Nadeln, welche sich über 140° bräunen und bei 162° unter Zersetzung schmelzen, in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich in warmem Wasser unter Zersetzung auflösen. *Chitosaminhydrochlorid-Semicarbazon* $C_6H_{11}(NH_3Cl)O_4:N.NH.CO.NH_2$ krystallisirt aus 90 proc. Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, welche sich bei 140° färben, sich zwischen 160 und 170° ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzen, sich leicht in Wasser und nicht in Alkohol lösen. Durch Digestion mit alkoholischer Diäthylaminlösung in der Wärme kann man daraus das *Chitosaminsemicarbazon* $C_6H_{11}(NH_2)O_4:N_2H.CO.NH_2$ darstellen, das aus starkem Alkohol in farblosen, zu Gruppen vereinigten Nadeln krystallisirt und unter starker Zersetzung bei 165° schmilzt. — *d-Glucosesemicarbazon* $C_6H_{12}O_5:N_2H.CO.NH_2$ krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 175°. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber das freie Chitosamin [1]. — Unter Bezugnahme auf vorstehende Mittheilung von Breuer bemerkt Verfasser, dafs er mit Alberda van Ekenstein das freie *Chitosamin* schon früher dargestellt und eine vorläufige Notiz darüber in den Berichten der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften [2] veröffentlicht habe. Die Darstellung geschah durch Umsetzung des pulverisirten Chitosaminhydrochlorides mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung. Nach dem Abfiltriren vom Chlornatrium giebt die Lösung auf Zusatz von Aether nach einiger Zeit Krystallnadeln des freien Chitosamins. Läfst man die methylalkoholische Lösung stehen oder kocht man sie, so scheidet sich allmählich eine krystallinische Substanz ab, welche mit dem

[1]) Ber. 31, 2476—2477. — [2]) Sitzung vom 2. Januar 1897.

Fructosamin identisch ist, das sich aus einer Lösung von Fructose in methylalkoholischem Ammoniak nach und nach absetzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, giebt mit Salzsäure keine Verbindung und wird auch von Säuren nicht leicht zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat giebt es ein krystallisirtes *Pentacetat.* Hieraus geht hervor, dafs der Zucker, wovon das Chitosamin ein Derivat ist, mit dem gewöhnlichen Fruchtzucker in Zusammenhang steht. Das Chitosamin selbst konnte aus Fructose und alkoholischem Ammoniak nicht gewonnen werden. Mit Silbercarbonat erhält man aus salzsaurem Chitosamin durch Oxydation eine Substanz, welche mit Phenylhydrazin direct Phenylglucosazon bildet und daher vielleicht *Glucoson* ist. Das salzsaure Chitosamin läfst sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein gut krystallisirendes mehrfaches *Acetat* umwandeln. *O. H.*

J. Flatau und H. Labbé. Ueber den Zucker der Orangenschalen [1]). — Wenn frische Orangenschalen mit Alkohol oder besser mit Wasser macerirt werden, so läfst die entstandene Lösung beim Eindampfen im Vacuum einen unkrystallisirbaren, gummiartigen, süfs schmeckenden Zucker zurück. Dieser reducirt Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte und giebt mit Phenylhydrazinacetat ein aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirendes, bei 199 bis 200° schmelzendes, in Wasser fast unlösliches Phenylhydrazon. In neutraler Lösung giebt der Zucker mit Bleiacetat einen Niederschlag; die fuchsinschwefelige Säure färbt er nicht. Nach den angeführten Eigenschaften halten die Verfasser den Zucker für *Mannose.* *O. H.*

A. Matrot. Umwandlung von Sorbit in Sorbose durch Mycoderma vini [2]). — Hierüber ist bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet worden [3]). *Kb.*

Gabriel Bertrand. Einwirkung von Mycoderma vini auf Sorbit [4]). — Die Umwandlung des Sorbits in *Sorbose* veranlafst nach den früheren Untersuchungen [5]) des Verfassers eine bestimmte Mikrobe, während Mycoderma vini und Penicillum glaucum, die sich fast stets nach der alkoholischen Gährung des Sorbitsaftes entwickeln, die Sorbose zerstören. Nachdem Matrot [6]) jedoch entgegengesetzte Beobachtungen veröffentlichte, hat Verfasser seine eigenen Versuche wiederholt und von Neuem bestätigt gefunden.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 408. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 49—52. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1473 f. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 302—305; Compt. rend. 126, 653—656. — [5]) Compt. rend. 122, 900; JB. f. 1896, S. 177 u. 1005. — [6]) Compt. rend. 125, 874; JB. f. 1897, S. 1473.

In keinem Fall hat Mycoderma vini Sorbose erzeugt, dagegen wurde mit dem vom Verfasser angegebenen Bacterium sehr rasch Sorbose gebildet. *Kb.*

M. Gabriel Bertrand. Untersuchungen über die biochemische Bildung der Sorbose[1]). — Die von Pelouze entdeckte *Sorbinose* ist in dem Saft der Vogelbeeren nicht präformirt enthalten; sie bildet sich erst aus dem in dem Saft enthaltenen Sorbit durch Oxydationswirkung einer dem Bacterium xylinum Brown analogen Bacterienart. Wird diese in einer sorbithaltigen Nährlösung in Reincultur gezogen, so entsteht Sorbinose in einer Ausbeute bis zu 80 Proc. *Kühn.*

Polysaccharide.

Arthur R. Ling. Untersuchungen über Malz Nr. 1. Die fertig gebildeten Zucker des Malzes nebst einigen Beobachtungen über die Einwirkung von Diastase auf Gerstenstärke[2]). — Wird *Malz* mit kaltem Wasser extrahirt, so geht neben dem fertig gebildeten Zucker auch derjenige Zucker in Lösung, welcher durch die Diastase während der Extraction gebildet wird. Während der für den Auszug vorgeschriebenen drei Stunden werden 0,918 g reducirender Zucker in Lösung gebracht. Wurde der wässerige Auszug dann noch drei Stunden mit Stärke digerirt, so stieg der Zuckergehalt auf 1,172 g. Durch die Diastase sind also in drei Stunden 0,254 g Zucker aus der Stärke gebildet worden. Das Malz enthielt mithin nur 0,918 — 0,254 = 0,664 g fertig gebildeten Zucker. Die Menge dieses Zuckers läfst sich direct bestimmen, wenn, anstatt mit reinem Wasser, mit einer Lösung extrahirt wird, welche 0,0168 Proc. freies Kaliumhydroxyd enthält. *Kühn.*

J. W. Lovibond. Ueber das Darren des Malzes in Bezug auf seinen Farbwerth[3]). — Durch colorimetrische Untersuchungen ist Verfasser zu dem Resultate gelangt, dafs die Güte eines *Malzes* beurtheilt werden kann nach dem Verhältnifs des gelben zum orangerothen Bestandtheil der Farbe des Malzauszuges. Trägt man diese Verhältnifszahlen als Ordinaten, die wechselnden Schichtendicken als Abscissen auf, so erhält man charakteristische „secundäre Curven". Der Einflufs der Rösttemperatur und -dauer auf die Curven wurde untersucht mit dem Resultat, dafs zur

---

[1]) Ann. Inst. Pasteur 12, 385—399. — [2]) J. of the fed. Inst. of Brewing 4, 187—304; Ref. Chem. Centr. 69, II, 72. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 206—211.

Erzielung einer beabsichtigten Farbentiefe längeres Darren bei niedrigerer Temperatur kürzerem Darren bei höherer Temperatur vorzuziehen ist. *O. H.*

Giuseppe Appiani. Ueber die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch und in ihren Derivaten[1]). — Die Abhandlung enthält eine kritische Uebersicht über die bekannten Methoden zum angegebenen Zwecke. *O. H.*

A. Wortmann. Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf polarimetrischem Wege[2]). — Die Eiweifsstoffe werden durch eine Lösung von Trichloressigsäure (3 Gewichtsthle. Säure auf 1 Gewichtsthl. Wasser) ausgefällt; auf 50 ccm Milch kommen 5 ccm dieser Lösung. Unter öfterem Umschütteln läfst man eine halbe Stunde stehen, filtrirt und polarisirt. Die Trichloressigsäure ist auf das Drehungsvermögen ohne Einflufs. *Kühn.*

John Burke. Ueber die Lichtentwickelung beim Stofsen von Zucker[3]). — Die spectroskopische Untersuchung dieses Lichtes in Luft von gewöhnlichem und von geringem Druck, in Leuchtgas und in Wasser führt den Verfasser zu dem Schlusse, dafs das Leuchten weder durch glühend gewordene Zuckertheilchen, noch durch chemische Einwirkung des umgebenden Mediums verursacht sein kann, sondern wahrscheinlich von einer Veränderung in der krystallinischen Structur des Zuckers herrührt. *O. H.*

J. Walter Leather. Die Zusammensetzung des indischen Zuckerrohres und Rohzuckers[4]). — Gegenstand der Abhandlung ist der Anbau des Zuckerrohres in Indien und die Gewinnung des Zuckers daraus. Der durch Auspressen gewonnene frische Saft verschiedener Rohrvarietäten, die an verschiedenen Orten geerntet waren, enthielt in 100 Thln. 11,5 bis 17,0 Thle. Rohrzucker und 0,1 bis 1,8 Thle. Glucose. Beim Eindampfen des sauren Saftes steigt der Glucosegehalt beträchtlich; doch kann man durch vorausgehendes Neutralisiren die Inversion während des Concentrirens sehr verringern[5]). Ohne Kalkzusatz hergestellter Rohzucker enthält 70 bis 75 Proc. Saccharose und 7 bis 12 Proc. Glucose, mit Kalkzusatz bereiteter bis 80 Proc. Saccharose und 1,6 bis 9,6 Proc. Glucose. Das frische Rohr enthält 8,4 bis 14,8 Proc. Rohfaser, demnach 91,6 bis 85,2 Proc. Saft; durch Auspressen werden von 100 Thln. Rohr nur 45,4 bis 72,2 Thle. Saft gewonnen; 19,3 bis 39,8 Thle. bleiben im ausgequetschten Rohr zurück. Der Prefs-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 449—466. — [2]) Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12, 362. — [3]) Chem. News 78, 156—157. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 202—206. — [5]) Vgl. Prinsen-Geerligs, JB. f. 1893, S. 857; f. 1894, S. 1122; f. 1895, S. 1326; f. 1896, S. 1009; f. 1897, S. 1483.

rückstand besteht aus 24,3 bis 30,7 Proc. Rohfaser und 69,3 bis 75,7 Proc. Saft; er hat also bei verschiedenster Zusammensetzung des frischen Rohres einen ziemlich gleichmäfsigen Saftgehalt. Die zerquetschte Masse hält eben vermöge ihrer schwammartigen Beschaffenheit eine dem Rohfasergewicht proportionale Saftmenge zurück. Sonach erscheint es als wichtige Aufgabe, Zuckerrohr mit möglichst niedrigem Fasergehalt zu ziehen, was sich wahrscheinlich durch gute Düngung erreichen läfst. *O. H.*

C. H. Pellet. Ueber die Natur des in den Zuckerrohrsäften, den Rohrzuckermelassen, sowie in den Derivaten des Sorghums enthaltenen reducirenden Zuckers[1]). — Die umfangreichen Untersuchungen des Verfassers haben folgende Resultate ergeben: Die im Zuckerrohrsaft enthaltenen reducirenden Zucker bestehen aus d-Fructose und d-Glucose in wechselndem Mengenverhältnifs; in zuckerarmem Zuckerrohr, welches viel reducirenden Zucker enthält, überwiegt in der Regel die d-Fructose, während in zuckerreichem Zuckerrohr, welches wenig reducirenden Zucker enthält, die d-Glucose vorwaltet. Dementsprechend findet sich in den oberen Theilen des Zuckerrohres, wo der Saft relativ viel reducirenden Zucker enthält, mehr d-Fructose als d-Glucose, während in den unteren Theilen des Zuckerrohres, dessen Saft weniger reducirenden Zucker enthält, die d-Glucose überwiegt. Der Durchschnittssaft selbst aus reichem Zuckerrohr, in welchem das Mengenverhältnifs von d-Fructose und d-Glucose ein ungleiches ist, kann reducirende Zucker enthalten, deren Drehungsvermögen bei gleicher Temperatur sehr nahe dem des Invertzuckers ist, und ebenso enthält die Melasse reducirende Zucker von analogen Eigenschaften, und wenn zu den reducirenden Zuckern, die vom Zuckerrohr stammen, noch Invertzucker in Folge der Arbeitsmethode hinzukommt, so kann auch der reducirende Zucker der Zuckerrohrmelasse ein Drehungsvermögen haben, das dem des Invertzuckers sehr nahe kommt. Die Analysen der Säfte und Melassen zur genauen Bestimmung des krystallisirbaren Zuckers müssen mit neutraler, mittelst Essigsäure neutralisirter Bleilösung ausgeführt werden. In einzelnen Melassen mufs man die Raffinose bestimmen, namentlich in solchen, die nach der Gährung mit gewöhnlicher Bäckerhefe (oder mit anderen Hefearten, die keine wesentliche Wirkung auf Raffinose zeigen) ein auffallendes Rechtsdrehungsvermögen besitzen. Die reducirenden Zucker aus Zucker-

[1]) N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 39, 237—238, 244—251, 260—264; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1483.

rohr oder seiner Melasse gähren ebenso gut wie Invertzucker. Alkalien und namentlich Kalk wirken auf die reducirenden Zucker des Zuckerrohres ebenso ein, wie auf Invertzucker, der in denselben Mengen und unter denselben Bedingungen krystallisirbarem Zucker beigemischt ist. Aus den gefundenen Resultaten geht hervor, dafs die Lösung der Frage nach der Natur der im Zuckerrohr enthaltenen reducirenden Zucker zwar noch keine vollständige ist, dafs sie aber grofse Fortschritte gemacht hat. Zur Berechnung der in den Säften des Zuckerrohres oder in der Melasse enthaltenen d-Glucose und d-Fructose können folgende Gleichungen dienen: $x = R - y$ und $y = \frac{RL - D}{L + 0{,}793}$, worin x die d-Fructose und L deren Drehungsvermögen bedeutet; y ist die d-Glucose (Drehungsvermögen 0,793 beinahe unveränderlich), und $-D$ ist die Differenz zwischen dem wirklichen krystallisirbaren Zucker und der directen Polarisation. *Kühn.*

F. A. F. C. Went. Chemisch-physiologische Untersuchungen über das Zuckerrohr[1]). — Die von dem Verfasser während seines Aufenthaltes in Java angestellten Untersuchungen haben gezeigt, dafs die Bildung und Speicherung des Zuckers mit grofser Regelmäfsigkeit stattfindet. Der höchste *Glucosegehalt* wird immer in der Nähe der Stengelspitze gefunden, nimmt von da bis zur Spitze ab, so dafs das Meristem ganz frei von reducirendem Zucker ist. Die reifen Stengelglieder enthalten weniger Glucose, ohne sie aber ganz zu verlieren. *Fructose* ist der am wenigsten vorkommende Zucker; man trifft sie im unreifen Zuckerrohr bei energischem Längenwachsthum. *Saccharose* tritt auf, wenn das Längenwachsthum aufgehört hat und häuft sich dann mehr und mehr in jedem Stengelgliede an. Stärke findet sich in der Wurzelhaube, im Meristem des Stengels, in den Zellen der Stärkescheide der Gefäfsbündel und im Assimilationsparenchym der Blattspreiten. In den Blättern werden Saccharose, Glucose, Fructose und Stärke gebildet; dort, wo viel Stärke vorhanden ist, finden sich wenig Hexosen und umgekehrt. Das Mengenverhältnifs der drei Zuckerarten (Saccharose : Glucose : Fructose) entspricht annähernd den Zahlen 4 : 2 : 1. Verfasser ist mit Brown und Morris der Ansicht, dafs Saccharose das *erste sichtbare Assimilationsproduct* sei. Es ist anzunehmen, dafs die Saccharose in der Stengelspitze invertirt wird, und zwar um so schneller, je energischer die Zellstreckung verläuft. Diese Inversion geschieht entweder deshalb, weil die Saccharose als

[1]) Naturw. Rundsch. **13**, 327—328.

solche zum Zellenwachsthum nicht unmittelbar benutzt werden kann oder zum Zwecke der Erhöhung des zum raschen Wachsthum nothwendigen Turgors, der sich durch die Bildung von 2 Mol. Hexose aus 1 Mol. Saccharose proportional mit dem osmotischen Drucke vergröfsert. Nach Beendigung des Längenwachsthumes wird der Invertzucker wieder allmählich in Saccharose umgewandelt. *Kühn.*

J. Grüfs. Ueber Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz[1]). — Bei seinen früheren Versuchen hatte Verfasser den *Rohrzucker* in der Aleuronschicht mit 20fach verdünnter Salzsäure invertirt; da aber hierbei die Aleuronzellen selbst angegriffen werden, so bedient er sich jetzt einer 100fach verdünnten Salzsäure. Er gelangt zu folgenden Resultaten: In der Aleuronschicht eines ungekeimten Kornes läfst sich kein Rohrzucker mikrochemisch nachweisen; in der Aleuronschicht des gekeimten Kornes aber findet sich eine Substanz, welche in Alkohol löslich und durch Invertin spaltbar ist; sie reducirt nach der Spaltung Fehling'sche Lösung und ist höchst wahrscheinlich Rohrzucker. Die Menge desselben ist gröfser wie diejenige in den Stärke führenden Endospermzellen. Während der Keimung ist direct reducirender Zucker nur in den gestreckten Kleberzellen, welche unter der Furche des Kornes liegen, bemerkbar. In den der Aleuronschicht anliegenden stärkehaltigen Endospermzellen, wo starke Enzymbildungen nebst Lösungserscheinungen eintreten, ist kein oder wenig reducirender Zucker vorhanden, im letzteren Falle jedenfalls merklich weniger als in den im Innern des Endosperms gelegenen Zellen. Aufserdem ist während der Keimung eine Zunahme des Rohrzuckergehaltes im ganzen Endosperm bemerkbar. Im Embryo des ungekeimten Gerstenkornes läfst sich der Rohrzucker leicht mikrochemisch nachweisen. Ferner hat Verfasser die Vertheilung der Zuckerarten im gekeimten Gerstenkorn während der verschiedenen Keimungsstadien untersucht und gefunden, dafs schon während des Einweichens des Kornes eine Einwanderung des Rohrzuckers vom Endosperm her in den Embryo erfolgt, wo er sich in Stärke umsetzt, und dafs mit dem Fortschreiten der Keimung die Menge des reducirenden Zuckers oberhalb des Schildchens weiter einwärts im Endosperm stetig zunimmt. Die Bildung der reducirenden Zucker hängt von dem Feuchtigkeitsgehalte ab; bei Entziehung von Wasser bleibt diese Bildung ganz aus; sie wird auch durch die Temperatur erheblich beeinflufst, und zwar zeigt das kalt

[1]) Wochenschr. Brauerei 15, 81—84 und 269—275.

gehaltene und stark gelüftete Malz einen niedrigeren Zuckergehalt wie das wärmer geführte. — Bei der Cultivirung von Gerstenembryonen in d-Glucoselösung entsteht in den Schildchen derselben Rohrzucker und aus diesem Stärke (Reversion), während gleiche Embryonen, unter denselben Bedingungen in *Wasser* gehalten, in den Schildchen weder Stärke noch Zucker zeigten. Der in den Embryonen von vornherein vorhandene Rohrzucker wird bei deren Cultivirung in Wasser theils in Stärke verwandelt, theils zur Neubildung der Zellmembran verwandt, was am besten am Vegetationspunkte der Wurzel erkannt werden kann. *Kühn.*

J. Grüfs. Die Rohrzuckerbildung aus Dextrose in der Zelle[1]). — Embryonen aus eingeweichter Gerste, in einer Culturlösung von d-Glucose gehalten, nehmen d-Glucose auf und führen sie in Rohrzucker über, welcher zur Athmung, zum Wachsthum, zu Eiweifsumsetzungen und zur Stärkebildung verbraucht wird. Daher zeigt sich bei den in Traubenzuckerlösung gezogenen Embryonen keine Abnahme der Stärke, während bei den in Wasser gehaltenen Embryonen die Stärke schon am dritten Tage der Cultur aus dem Schildchen und aus den Wurzelhauben verschwunden ist. Verfasser erklärt die Bildung des Rohrzuckers aus d-Glucose durch die Einwirkung eines mit zwei vertretbaren Wasserstoffatomen ausgestatteten plasmatischen Elementes, welches mit 2 Mol. Traubenzucker unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zusammentreten kann. Aus der hierbei entstandenen Verbindung wird durch Aufnahme eines Moleküles Wasser das plasmatische Element unter Abspaltung von Rohrzucker wieder hergestellt: $2\,C_6H_{12}O_6 + XH_2 = X.C_{12}H_{22}O_{10} + 2\,H_2O$, $X.C_{12}H_{22}O_{10} + H_2O = XH_2 + C_{12}H_{22}O_{11}$. *Kühn.*

M. Gonnermann. Die Entstehung des Zuckers in der Rübe[2]). — Verfasser untersuchte die Samen der Rübe, ihre Pflanze in verschiedenen Wachsthumsstadien, ferner eingemietete, sowie zweijährige Rüben und deren neu entwickelte Blätter. In den Samen wurde ein invertirendes Ferment gefunden, und in den verschiedenen Theilen der Rübenpflanze stellte Verfasser das Vorhandensein hydrolysirender Enzyme fest, deren Verhalten zu Stärke- und Zuckerlösungen eingehend studirt wurde. Eines dieser Enzyme ist identisch mit der sogenannten *Tyrosynase* Bertrand's. Die gefundenen Enzyme bedingen die Umsetzung der Stärke in

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 333—343; Ref. Chem. Centr. **69**, I, S. 1238. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 667—689; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 722.

Amidulin, Traubenzucker und Rohrzucker und bilden die Ursache für die Dunkelfärbung frischer Rübensäfte. Die Bildung des Rohrzuckers vollzieht sich theilweise schon im Blattkörper, vollständig aber in den parenchymatischen Wurzelzellen. *Kühn.*

B. Rayman und Ot. Šulc. Die Inversion der Saccharose mittelst Wasser[1]). — Hierüber wurde im vorigen Jahre bereits berichtet[2]). *Kühn.*

H. C. Prinsen Geerligs. Inversion von Zucker durch neutrale Salze bei Gegenwart von Glucose[3]). — Die von dem Verfasser schon früher[4]) erkannte Wirkung der Glucose, *Rohrzucker* bei Gegenwart neutraler Salze zu invertiren, beruht darauf, dafs die Glucose mit der Base des Salzes ein Glucosat bildet, wobei eine entsprechende Menge freier Säure auftritt. Durch Zugabe von kohlensaurem Kalk oder von Salzen schwacher organischer Säuren wird daher die Inversion verringert oder aufgehoben. Die invertirende Wirkung wächst mit dem Grade der Dissociirbarkeit der angewandten neutralen Salze. Von Kaliumsalzen wirkt daher am stärksten das Chlorid, dann folgen das Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat, Chlorat, Acetat, Oxalat, Tartrat. Der Glucose ähnlich verhalten sich die isomeren Monosaccharide, wie Galactose, d-Fructose u. a. Polysaccharide üben keine Wirkung. *Kühn.*

Edmund C. Shorey. Die Verschlechterung von rohem Rohrzucker beim Transport oder beim Lagern[5]). — Wiederholt haben Ladungen von rohem *Rohrzucker*, die von Hawaii nach den Vereinigten Staaten verschifft wurden, während des Transportes erhebliche Zuckerverluste in Folge von Inversion erlitten. Die verbreitete Annahme, dafs Milch- oder Buttersäure-Bacterien die Verluste verursachen, und dafs diese bei alkalischer Reaction geringer würden, erwies sich als unrichtig. Dagegen zeigte sich, dafs die Inversion von dem Schimmelpilz *Penicillium glaucum* bewirkt wird, dessen Sporen beim Centrifugiren mit dem Luftstrome angesaugt werden. Ein Strahl von gespanntem Wasserdampf, vor der Verpackung auf den Zucker in den Centrifugen gerichtet, wirkt durch Sterilisation günstig auf die Haltbarkeit des Zuckers. *O. H.*

Leopold Jesser. Die Veränderungen des Zuckers beim Lagern[6]). — Aus den Versuchen geht in Uebereinstimmung mit

---

[1]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 22, 233—248. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1479. — [3]) Arch. f. Suikerindustrie 1898; Ref. Chem. Centr. 69, I, 711. — [4]) JB. f. 1895, S. 1326. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 555—558. — [6]) Biederm. Centr. 27, 701—704.

den Resultaten anderer Autoren hervor, dafs nicht die chemische Zusammensetzung des Nichtzuckers (wenigstens nicht bei normal hergestellten Producten) die Ursache der Veränderungen des *Rohzuckers* beim Lagern ist, sondern dafs das Verderben dieses Productes durch die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen bewirkt wird. Der Verlauf dieser Veränderungen ist jedoch nicht gleichartig, sondern es zeigen Rohzucker aus verschiedenen Erzeugungsperioden in dieser Hinsicht ein gänzlich verschiedenes Verhalten, das wohl nur durch die Thätigkeit specifischer Mikroorganismen hervorgerufen werden kann. Hohe Alkalität kann nicht als Schutzmittel gegen die beim Lagern eintretenden Veränderungen angesehen werden, da nach Beobachtungen des Verfassers die Zersetzung auch in stark alkalischen Rohzuckern, wenn auch langsamer, fortschreitet. *Kühn.*

N. Rydlewski. Ueber das Verhalten des Rohzuckers beim Lagern[1]). — Verfasser lagerte verschiedene Zucker 100, 200 und 300 Tage ein und untersuchte sie dann nach den üblichen Methoden. Er kommt zu dem Schlufs: Solange die Zucker alkalisch reagiren, liegt eine Gefahr nicht vor; auch hat die Herstellung des Zuckers, z. B. die Arbeit mit oder ohne Knochenkohle, auf die Haltbarkeit keinen Einflufs, solange die Alkalität 0,020 bis 0,030 gegen Phenolphtaleïn beträgt. Füllmassen und daraus hergestellte *Rohzucker* sollten daher stets seitens der Fabrikanten auf die Alkalität untersucht werden. *Kühn.*

Franz Peters. Reinigung und Entfärbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch Ozon, durch den elektrischen Strom und durch vereinte Anwendung beider[2]). — Verfasser prüfte das Verfahren der Electric rectifying and refining Co. zur Reinigung der *Zuckersäfte* durch gleichzeitige Anwendung von Ozon und des elektrischen Stromes. Der Strom hatte eine Spannung von 3,5 bis 6 Volt, eine Dichte von 60 Amp. auf den Quadratmeter und eine Stärke von ungefähr 0,9 Amp. Die Kathode bestand aus Kohle; die Anoden bestanden bei der Versuchsreihe I aus Zink-, bei II aus Aluminiumblech. Die entstehenden Metallalkaliverbindungen wirken fällend auf die Verunreinigungen der Säfte, namentlich auf gelöste Eiweifsstoffe und sonstige organische Nichtzuckerstoffe[3]). Nach der Behandlung wurde das Ausgeschiedene abfiltrirt. Es zeigte sich, dafs die gleichzeitige Anwendung von Ozon und Elektrolyse eine weit gründlichere Entfärbung und Reinigung

---

[1]) Biederm. Centr. 27, 704—705. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 265—269. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1485.

bewirkt als jedes der beiden Agentien für sich. Die Einzelheiten sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

	Entfärbung und Erhöhung der Reinheit in Procenten					
	1. durch Ozon		2. durch Elektrolyse		3. durch Ozon und Elektrolyse	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Entfärbung	35	55	75	75	95	87,5
Reinheitsquotient . . .	8,5	10,5	21	17,5	36	35
Salzquotient	10	9	27	55	137	58
Quotient d. organischen Stoffe	14	15,5	31	20,5	47	51,5

Zu beiden Versuchsreihen diente der nämliche, sehr dunkel gefärbte Syrup, der bei I sehr stark, bei II weniger stark verdünnt war; Versuchsreihe I wurde nach 3 Stunden, II nach 14¼ Stunden beendigt. *O. H.*

Javaux, Gallois und Dupont. Ueber ein Verfahren zur Reinigung der Zuckerproducte auf elektrodialytischem Wege[1]. — Der zu dialysirende Saft strömt durch die positiven, mit Bleianoden versehenen, porösen Zellen und das Wasser durch die negativen Zellen, welche Kathoden aus Eisenblech enthalten. An der Kathode entstehen Kalium- und Natriumhydroxyd, an der Anode die Säuren, welche als unlösliche Bleisalze niederfallen. Bei richtiger Ausführung wird sämmtlicher Zucker im Anodenraum zurückgehalten. Das Ende des Processes erkennt man daran, dafs durch Bleiessig kein Niederschlag mehr entsteht. Das im Saft gelöste Blei, etwa 0,2 g im Liter, kann durch schweflige Säure, Phosphorsäure oder Knochenkohle entfernt werden. Die Reinigung von 1000 kg Rüben erfordert pro Tag 0,5 Pferdestärke. *Kühn.*

Eduard Urbain. Einwirkung der schwefligen Säure auf reine Zuckerlösungen und auf solche, wie sie im Fabrikbetriebe vorkommen[2]. — Schweflige Säure wirkt auf reine *Rohrzuckerlösungen* bei Luftabschlufs (im Vacuum) erst oberhalb einer Temperatur von 80° invertirend ein, während bei Luftzutritt in Folge der Bildung von Schwefelsäure die Inversion schon bei 55° beginnt. Aufserdem ist die Menge des invertirten Zuckers, wie

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 594—596; Ref. Chem. Centr. 69, II, 454. — [2]) N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 40, 4—10.

vorauszusehen ist, von der Zeitdauer der Einwirkung der schwefligen Säure abhängig. Auf Zuckerlösungen, wie sie im Fabrikbetriebe vorkommen, wirkt schweflige Säure selbst bei Luftzutritt erst oberhalb 90° invertirend ein; die hier gebildete Schwefelsäure wird wahrscheinlich durch Umsetzung mit den Alkaliverbindungen des Saftes der invertirenden Wirkung entzogen. Zum Schlufs bespricht Verfasser die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Viscosität der Zuckerlösungen, auf deren Farbstoffe und auf die organischen Calciumverbindungen. *Kühn.*

Eduard Urbain. Ueber Elektrohydrosulfitation [1]). — Hydroschweflige Säure H_2SO_2 wirkt auf *Zuckerlösungen* etwa ein Viertel besser entfärbend ein wie schweflige Säure (auf die gleiche Quantität Schwefel berechnet); aufserdem tritt keine Inversion des Zuckers ein, und der physikalische Zustand des entfärbten Syrups wird so verändert, dafs das Kochen und Verdampfen aufserordentlich leicht vor sich geht. Im Grofsbetriebe stellt Verfasser die hydroschweflige Säure dadurch her, dafs er in eine der Elektrolyse unterworfene Zuckerlösung schweflige Säure einleitet (Elektrohydrosulfitation). Das Verfahren besteht also in der combinirten Anwendung von hydroschwefliger Säure und der Elektrolyse. Zur Bindung der bei der Elektrolyse sich bildenden Säuren des Schwefels mufs eine lösliche Anode angewandt werden, deren Metall sich leicht wieder ausscheiden läfst, am besten Zink. *Kühn.*

Leopold Jesser. Die Kalksalze in der Zuckerfabrikation [2]). — Das Auftreten von Kalk in den saturirten Säften hängt weniger von der Manipulation bei der Diffusion und bei der I. Saturation ab als von den Temperaturen, bei denen die Ausfällung des Kalkes bei der II. und III. Saturation erfolgt. Die Erzielung kalkarmer Säfte gelingt dann, wenn die Ausfällung des Kalkes bei obigen Stationen in der Siedehitze erfolgt. Sinkt die Saturationstemperatur auf 95 bis 90°, so nimmt der Kalkgehalt der saturirten Säfte bedeutend zu. Durch nachheriges Kochen läfst sich dann der Kalk als Carbonat nur unvollständig entfernen. Erlaubt die Einrichtung der II. Saturation das *Kochen* des Saftes, so gelingt bei Zugabe von Aetzkalk die Fällung des Kalkes vollständig, so dafs dann die III. Saturation unterbleiben kann. Die Saturation bei Temperaturen unter 100° macht sich auch bei der mechanischen Filtration in unangenehmer Weise bemerkbar. Zur quantitativen Bestimmung des Kalkes empfiehlt Verfasser die Anwendung titrirter Seifenlösungen. *Kühn.*

---

[1]) N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 40, 44—47. — [2]) Daselbst, S. 198—200.

J. Ragot in Paris. Verfahren zum Vorscheiden von Rohsaft auf kaltem Wege, genannt „kalte Scheidung" [D. R.-P. Nr. 94867][1]. — Der *Zuckerrohsaft* wird mit nur so viel Kalk versetzt, dafs das Filtrat einer Probe mit Zuckerkalklösung keine Fällung mehr giebt (etwa 2 bis 2,5 g Kalk auf 1 Liter Rohsaft). Der entstandene Niederschlag wird mit Kieselguhr versetzt und abfiltrirt. Zur Wiederbelebung des Rückstandes wird dieser auf Rothgluth erhitzt, wobei ein Gemisch von Kalk, Kieselguhr und Kohle entsteht. *Sd.*

G. Ranson in Phalempin, Frankreich. Verfahren zur Entfärbung von Zuckersaft durch Oxydations- und Reductionsmittel [D. R.-P. Nr. 95204][2]. — Zur Entfärbung bezw. Reinigung von *Zuckersaft* wird derselbe zuerst mit einem Oxydationsmittel, wie Baryumsuperoxyd, dann mit einem Reductionsmittel, wie hydroschweflige Säure oder deren Salze, versetzt. Es kann auch zuerst das Reductionsmittel und dann das Oxydationsmittel verwendet werden. *Sd.*

F. Harm in Breslau. Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mittelst eisenschüssigen, quarzreichen Thons [D. R.-P. Nr. 95447][3]. — Man versetzt *Zuckersäfte* bei Abwesenheit von Kalk mit einem Silicat, welches verbindungsfähige Kieselsäure enthält, z. B. eisenschüssigen, quarzreichen Thon, oder man leitet die Säfte durch eine Schicht dieses Materials hindurch. Es werden so den Säften die Alkalien entzogen und gleichzeitig organische Nichtzuckerstoffe niedergeschlagen. *Sd.*

H. Winter in Soerabaja, Java. Verfahren zur Beseitigung von Feinkorn beim Verkochen von Zuckersäften im Vacuumapparat [D. R.-P. Nr. 98444][4]. — Um eine die Auflösung des schädlichen Feinkorns zwischen den Krystallkörnern der Zuckerfüllmasse bewirkende, fast augenblickliche Temperaturerhöhung aller Theile des Sudes zu erzielen, wird am Boden des Vacuumverkochapparates warme Luft in feiner Vertheilung stofsweise eingeführt, so dafs die gesammte Zuckerfüllmasse plötzlich mit feinen Luftbläschen durchsetzt wird. *Sd.*

E. Langen's Erben in Köln a. Rh. Verfahren zur Raffination von Rohzucker [D. R.-P. Nr. 98086][5]. — Der Rohzucker wird zunächst, mit Wasser oder Wasser und Syrup angemaischt, in das Vacuum eingezogen und der zu verkochende Syrup erst

[1]) Patentbl. **19**, 38. — [2]) Daselbst, S. 54; vgl. auch das Zusatzpatent Nr. 98940, S. 688 und JB. f. 1897, S. 1486 f. — [3]) Patentbl. **19**, 122. — [4]) Daselbst, S. 640. — [5]) Daselbst, S. 604.

dann eingezogen, nachdem das Gemisch angewärmt und hierdurch schnell entlüftet worden ist. *Sd.*

J. Loeblich in Niederndodeleben und O. Loeblich in Domersleben. Verfahren zur Verarbeitung des Ablaufes vom ersten Product auf erstes Product bei der Zuckerfabrikation [D. R.-P. Nr. 96655][1]). — Eine bestimmte, auf 95 bis 100° erhitzte Menge des Ablaufes vom ersten Product, mit nicht unter 76° Reinheit, wird zusammen mit dem vorgewärmten rohen oder unvollständig geschiedenen, aber filtrirten Saft in der Trockenscheidung oder in der ersten Saturation zusammenfiltrirt, um mit letzterem alle weiteren Reinigungsprocesse durchzumachen und schliefslich als erstes Product wiedergewonnen zu werden. *Sd.*

R. Bergreen in Roitzsch bei Bitterfeld. Verfahren zur Krystallabscheidung aus Abläufen der Zuckerfabrikation [D. R.-P. Nr. 96677][2]). — Man übersättigt die Füllmasse durch Concentrirung und erhitzt sie längere Zeit auf wenigstens 85°, um die Viscosität aufzuheben. Rührt man alsdann die Füllmasse eine Stunde langsam um und läfst sie eine Zeit lang ruhig stehen, so bilden sich Krystalle, welche in der überhitzten Lösung wachsen. — Nach einem Zusatzpatente desselben [D. R.-P. Nr. 98682][3]) soll im vorstehenden Verfahren zur Verminderung der Viscosität der Füllmasse noch Kalk oder ein anderer basischer Körper zugesetzt werden. *Sd.*

L. Wulff in Schwerin i. M. Verfahren und Apparat zur Gewinnung grofser, gut ausgebildeter Krystalle aus Lösungen, insbesondere Kandis [D. R.-P. Nr. 95183][4]). — Man läfst durch Krystalle, welche sich in dünner Schicht in schaukelnder oder drehender Bewegung befinden, quer zur Schichthöhe eine Lösung der Krystallsubstanz langsam hindurchfliefsen, welche Lösung bei der jeweiligen Eintrittstemperatur gesättigt ist und sich auf ihrem Wege durch die Krystalle allmählich abkühlt. Zur Durchführung des Verfahrens wurde ein eigener Apparat angegeben. *Sd.*

H. R. Langen in Euskirchen. Zerlegung des Baryumsaccharats und Baryumhydrosulfids durch Aluminium- und Chromsalze bei dem Verfahren der Entzuckerung von Melasse mit Baryumhydroxysulfid [D. R.-P. Nr. 96433][5]). — Das *Baryumsaccharat* und die Baryumhydrosulfid enthaltende Schlempelauge werden mit den Sulfiten oder Sulfaten des Aluminiums oder Chroms behandelt. Hierbei bilden sich neben Baryumsulfit oder -sulfat die Oxyd-

[1]) Patentbl. **19**, 550. — [2]) Daselbst, S. 338. — [3]) Daselbst, S. 688. — [4]) Daselbst, S. 158. — [5]) Daselbst, S. 304; vgl. JB. f. 1897, S. 1489.

hydrate des Aluminiums und Chroms und zugleich eine sehr reine *Zucker*lösung. *Sd.*

H. R. Langen in Euskirchen. Verfahren und Apparat zum Entzuckern von Melasse durch Baryumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nebenproducte [D. R.-P. Nr. 96494][1]). — Bei dem Verfahren der *Entzuckerung der Melasse* nach dem Patent Nr. 92712[2]) soll eine möglichst hochprocentige Kohlensäure verwendet werden. Man erzeugt dieselbe durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Baryumcarbonat in eigenen Apparaten. *Sd.*

H. R. Langen in Euskirchen. Verfahren zur Abscheidung von Zucker aus Melasse in Form von Baryumsaccharat [D. R.-P. Nr. 97502][3]). — Man erwärmt die zuckerhaltige Lösung mit einer Lösung von Baryumaluminat, wodurch ein Gemenge von *Baryumsaccharat* und Thonerde gefällt wird. Man behandelt den Niederschlag dann mit Kohlensäure, wodurch einerseits eine reine Zuckerlösung, andererseits ein Gemenge von Baryumcarbonat und Thonerde erhalten wird, welch letzteres durch Glühen wieder Baryumaluminat liefert. *Sd.*

A. Wohl in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Bleisaccharat mittelst gefällten Bleioxyds [D. R.-P. Nr. 96544][4]). — Die in bekannter Weise auf nassem Wege erhaltbaren Modificationen des Bleioxydes, das rothe und gelbe Bleioxyd, verhalten sich gegenüber einer Zuckerlösung in derselben Weise, wie die durch Glühen gewonnenen Modificationen, indem nur die gelbe Modification zur Entzuckerung geeignet ist, auch bei der Saturation mit Kohlensäure ein basisches Carbonat liefert, welches durch überschüssiges Alkali-(Kalk)hydrat wieder wirksames gelbes Oxyd ergiebt. Zur Entzuckerung der Melasse wird demnach nur das gelbe Bleioxyd benutzt. *Sd.*

G. Kafsner in Münster i. W. Verfahren zur Abscheidung von Zuckerarten als Bleisaccharate durch Filtration [D. R.-P. Nr. 97171][5]). — Bleioxyd oder -hydroxyd wird im Gemenge mit (10 Proc.) Cellulosefasern, Magnesia, Calciumcarbonat oder *Bleisaccharat* als voluminöse Filtersubstanz für zu entzuckernde Zuckersäfte verwendet. — Nach einem Zusatzpatente desselben (D. R.-P. Nr. 97172) kann man auch aus dem vorgenannten Gemische Brocken, Bänder, Stücke, Ziegel oder Kugeln formen, diese an

---

[1]) Patentbl. 19, 340. — [2]) JB. f. 1897, S. 1489. — [3]) Patentbl. 19, 404. — [4]) Daselbst, S. 318; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1488. — [5]) Patentbl. 19, 438; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1487.

der Luft erhärten lassen und sie zur Absorption des Zuckers in die Zuckerlösungen bringen. *Sd.*

J. Regensburger in Köln. Verfahren, Sprengstoffe aus Melasse herzustellen [D. R.-P. Nr. 97289][1]. — Man erhitzt mit einem Oxydationsmittel (Superoxyd) behandelte *Melasse* zur Entfernung des überschüssigen Wassers, giebt dann unter Zusatz einiger Tropfen Aether etwa 20 bis 25 Proc. thierisches Oel oder Mineralöl hinzu und nitrirt in üblicher Weise. *Sd.*

G. Eichelbaum in Königsberg i. Pr. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs aus ausgelaugten Rübenschnitzeln [D. R.-P. Nr. 96316][2]. — Die in den Schnitzeln enthaltene unlösliche *Metapectinsäure* wird durch Behandeln der Schnitzel mit heifser, wässeriger, schwefliger Säure oder wässerigen Lösungen der Disulfite unter Druck in *Arabinsäure* übergeführt. *Sd.*

Edmund O. von Lippmann. Ueber eine harzartige Substanz aus Rübensaft[3]. — Veranlafst durch die Mittheilung von Andrlík und Votoček über eine „Rübenharzsäure" berichtet Verfasser über einen damit nicht identischen, derselben aber ähnlichen Stoff, welchen er vor längerer Zeit einmal beobachtet hat. Gegen Ende der sehr langen Campagne von 1880 schied sich beim Auffliefsen der Säfte auf die Knochenkohlenfilter eine weifse, schaumige, sehr leichte, in Wasser unlösliche Kalkverbindung aus. Durch Suspension derselben in Alkohol und Zusatz von Schwefelsäure wurde der Kalk entfernt; die alkoholische Lösung liefs beim Eindampfen ein sprödes gelbliches *Harz* zurück, das bei etwa 278° schmolz, sich fast vollständig in heifsem Alkohol und Aether löste und in alkoholischer Lösung ein ungefähres Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = + 65^0$ zeigte. Indessen schien die Substanz nicht einheitlich zu sein. Bei der Oxydation derselben mit Salpetersäure wurde *Isophtalsäure* erhalten; beim Schmelzen mit Alkali entstand *Protocatechusäure*, beim Kochen mit Barytwasser dagegen *Kaffeesäure*[4]. Veranlafst durch eine Mittheilung Wachtel's[5], welcher zur nämlichen Zeit (1880) ein ähnliches Harz beobachtet und es vermuthungsweise als Aldehydharz gedeutet hatte, unterwarf der Verfasser sein Rübenharz der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom nach Ciamician[6]. Dabei entstand ein Kohlenwasserstoffgemisch, woraus *m-Methyläthylbenzol* isolirt werden konnte. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes bei der Reduction

[1]) Patentbl. 19, 403. — [2]) Daselbst, S. 253. — [3]) Ber. 31, 674—678. — [4]) Hlasiwetz, JB. f. 1867, S. 478 ff.; M. Bamberger, JB. f. 1891, S. 2245; Cazeneuve u. Haddon, JB. f. 1897, S. 2305. — [5]) Oesterreich. Zeitschr. f. Zuckerind. 9, 681; 10, 205. — [6]) JB. f. 1880, S. 695.

und von Isophtalsäure bei der Oxydation würden wohl mit der Gegenwart von Aldehydharz in der Rübenharzmasse zu vereinbaren sein; die Protocatechusäure und Kaffeesäure weisen aber auf die Anwesenheit anderer Muttersubstanzen darin hin. *O. H.*

Arthur R. Ling. Clerget's Methode zur Bestimmung von Saccharose [Rohrzucker] [1]). — Der Aufsatz enthält zunächst eine historische Uebersicht über die *Zuckerbestimmung* aus der Drehung vor und nach der Inversion [2]). Herzfeld bestimmte die Drehung des invertirten Normalgewichtes zu $J_{20} = -32,66^{0}$; des Verfassers Versuche ergaben im Mittel den fast identischen Werth $-32,61^{0}$. *O. H.*

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Eine neue Abänderung von Clerget's Methode, besonders für Nachproducte und Melassen geeignet [3]). — Durch die Inversion mit Salzsäure kann auch die Drehung anderer Stoffe als des Rohrzuckers verändert werden. Wendet man aber zur Inversion *Invertase* an [4]), so wird von den in Melassen vorkommenden Verbindungen höchstens noch Raffinose hydrolysirt. Man löst $^{1}/_{4}$ Normalgewicht in ungefähr 20 ccm Wasser, säuert wenn nöthig mit Essigsäure schwach an, erwärmt auf 55° und fügt 0,5 g Bierhefe zu. Nach fünf Stunden klärt man mit Bleiessig und etwas Thonerde, verdünnt auf 50 ccm und polarisirt im 200 mm-Rohr bei bekannter Temperatur. Die Inversionsconstante ist dieselbe wie mit Säuren, nämlich $J_{20} = -32,66^{0}$. *O. H.*

Arthur Bornträger. Ueber die Bestimmung des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen bei Süfsweinen [5]). — Nach der früher [6]) schon ausführlich beschriebenen Methode bereitet Verfasser die Süfsweine *gleichzeitig* für die Polarisation und für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckertitrirung vor. Etwa vorhandene Saccharose wird nach Inversion mit verdünnter Salzsäure nach der gleichen Methode bestimmt; aus einer Verschiebung des Rotationsvermögens nach links ergiebt sich die Gegenwart und aus der Erhöhung des Reductionsvermögens die Menge der vorhandenen Saccharose. Den Einflufs, welchen der Gehalt der Weine an reducirendem links drehendem Zucker, der Gehalt an Alkohol und das Eindampfen des neutralisirten Weines auf dem Wasser-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 110—111. — [2]) Clerget, JB. f. 1849, S. 122; Herzfeld u. A., JB. f. 1888, S. 2582; Bornträger, JB. f. 1890, S. 2787; Hammerschmidt, JB. f. 1891, S. 2540. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 111—114. — [4]) Vgl. O'Sullivan u. Thompson, JB. f. 1891, S. 2541. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 145—172. — [6]) JB. f. 1889, S. 2462 ff.; f. 1891, S. 2578.

bade auf die Genauigkeit der polarimetrischen Zuckerbestimmungen in Süfsweinen ausüben können, hat Verfasser bereits 1889 eingehend behandelt. In einer späteren Untersuchung [1]) wurde gezeigt, dafs die Vernachlässigung des Volums der Bleisalzniederschläge, welche bei der Entfärbung entstehen, auf die Resultate der Zuckerbestimmung ohne merklichen Einflufs ist. Auf Grund von vielen hundert Analysen saccharosefreier Süfsweine versichert Verfasser weiter, dafs die letzteren nach der Inversionsprobe fast genau dieselbe Rotation zeigen wie ohne die Salzsäurebehandlung, wenn man *genau* nach der gegebenen Vorschrift zur Invertirung und Entfärbung der Weine verfährt, sowie vor und nach der Inversion bei derselben Temperatur beobachtet [2]). Die Salzsäure selbst, wie die durch spätere Neutralisation und Bleiessigklärung entstehenden Chloride und Acetate von Kalium und Natrium üben also auf das Resultat keinen merklichen Einflufs aus. Zwar würden die Chloride das Drehungsvermögen des Invertzuckers etwas erhöhen; das wird aber compensirt durch eine geringe Zerstörung von linksseitigem Drehungsvermögen bei der Inversion in der Wärme. Auf die Zuckertitrirung wirken die genannten Salze nicht ein [3]). Ebensowenig üben diejenigen Mengen Bleisalz, welche bei des Verfassers Vorbereitung der Süfsweine in Lösung bleiben, einen in Betracht kommenden Einflufs auf die Zuckertitrirung aus [4]). Durch *Bleiessig* wird zwar die Linksdrehung von Lävulose oder Invertzucker erheblich herabgesetzt und kann bei letzterem mit gröfseren Mengen des Bleisalzes sogar in Rechtsdrehung übergehen. *Bleizucker* übt aber keinen Einflufs auf das Drehungsvermögen der genannten Zucker aus. Da nun bei des Verfassers Vorbereitungsmethode das Filtrat vom Bleiessigniederschlag neutral oder schwach sauer reagirt, so kommt der herabsetzende Einflufs des Bleiessigs auf das Rotationsvermögen hier nicht in Betracht. *Bleizucker* verändert auch bei längerem Stehenlassen das Drehungs- und Reductionsvermögen von Invertzuckerlösungen nicht, und *Bleiessig*, der eine Abschwächung dieser Gröfsen bewirken würde [5]), ist in den Filtraten nicht mehr enthalten. Nur *eindampfen* darf man die mit Bleiacetat versetzten Lösungen nicht mehr. Das Niederreifsen von Invertzucker durch Bleiessig ist vielfach behauptet worden, zumal in Untersuchungen über die Producte der Zuckerindustrie [6]). Hier sind die Verhältnisse

[1]) JB. f. 1894, S. 2576. — [2]) Vgl. auch JB. f. 1897, S. 1170. — [3]) JB. f. 1892, S. 2580. — [4]) JB. f. 1894, S. 2573; f. 1895, S. 3009; f. 1896, S. 2272. — [5]) Vgl. auch Macquaire, JB. f. 1888, S. 2580. — [6]) Vgl. z. B. Lagrange, JB. f. 1883, S. 1618; Swoboda, JB. f. 1896, S. 982; Pellet, daselbst, S. 984.

wegen der möglichen Anwesenheit fällbarer reducirender Nichtzuckerstoffe zu complicirt. Zur sicheren Entscheidung der noch nicht hinreichend bearbeiteten Frage müfste man die Versuche mit Invertzuckerlösungen wiederholen, welche vor der optischen und chemischen Prüfung mit Dinatriumphosphat wieder entbleit wurden. Bei der Weinanalyse, selbst von stark süfsen Weinen, scheinen sich nach des Verfassers Versuchen die durch Mitreifsen von Zucker und durch Vernachlässigung des Volums des Bleiniederschlages verursachten Fehler auszugleichen. — Zum Schlusse der Abhandlung weist der Verfasser noch auf die Unvollkommenheiten anderer, auch der amtlich vorgeschriebenen italienischen und deutschen Methoden für die Zuckerbestimmung in Weinen hin. Zur Ausfällung des Bleis vor der *gewichtsanalytischen* Zuckerbestimmung eignet sich nur das Dinatriumphosphat. In einer Nachschrift untersucht Verfasser noch den Einflufs dieses Salzes, sowie von Natriumcarbonat und -sulfat auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers und des Traubenzuckers. Das Phosphat ist auf beide Zuckerarten ohne Einflufs. Natriumsulfat wirkt auf Dextroselösung nicht ein, erhöht aber etwas die Linksdrehung des Invertzuckers; Soda bewirkt sowohl eine directe wie mit der Zeit wachsende Abnahme der Rotation einer Dextroselösung; Invertzucker erfährt zunächst eine Steigerung der Linksdrehung, die jedoch bei tagelangem Stehen der Mischung wohl durch Zerstörung von Zucker wieder abnimmt. *O. H.*

A. Stift. Ueber die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Klärung von Zuckerlösungen für Polarisationszwecke [1]). — Verfasser hat das Verfahren von H. Herriger [2]), betreffend die Klärung von Zuckersäften mittelst Wasserstoffsuperoxyds, nachgeprüft und gefunden, dafs dasselbe keine befriedigenden Resultate liefert. *Kühn.*

Julius Diamant. Ueber die Polarisation von Melassen und Osmosewässern [3]). — Verfasser hält seine früher gemachten Angaben [4]), dafs man durch Zinkstaub die Bleisalze aus der zu polarisirenden Lösung vollständig fällen kann, den entgegengesetzten Beobachtungen von A. Stift gegenüber aufrecht. Am besten wirke fein zerriebener Zinkstaub. *Kühn.*

A. Stift. Erwiderung auf den vorstehenden Artikel „Ueber die Polarisation von Melassen und Osmosewässern" [5]). — Verfasser

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 26, 1020—1032; Ref. Chem. Centr. 69, I, 355—356. — [2]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 26, 428. — [3]) Daselbst 27, 338—339; Ref. Chem. Centr. 69, II, 586. — [4]) Chemikerzeit. 21, 981—982; JB. f. 1897, S. 1492. — [5]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 27, 340; Ref. Chem. Centr. 69, II, 586.

hat gefunden, dafs selbst durch staubförmigen Zinkstaub sich nicht alles Blei aus der zu polarisirenden Lösung entfernen läfst.
Kühn.

D. Sidersky. Richtigstellung der Saccharimeterscalen [1]). — Der Verfasser stellt folgende Fragen auf: 1. Ist die Scala normal? Beträgt der Winkel zwischen den Punkten 0 und 100° genau 21° 40′ für die französischen und 34° 24′ für die deutschen Scalen? 2. Ist die Scala normal getheilt? 3. Sind die vier Flächen der Quarzkeile völlig eben? Antwort zu 1.: Apparate mit monochromatischem Licht enthalten stets eine Kreisgradtheilung, so dafs die polarimetrischen Fixpunkte 0 und 100 direct mit dem 0-Punkt und 21° 40′ bei den französischen Apparaten verglichen werden können. Bei Apparaten mit weifsem Licht ist die Prüfung nur mittelst Normalquarzplatten möglich. Zu 2.: Diese Prüfung kann mit dem Nonius leicht geschehen. Zu 3.: Man löst bei französischen Apparaten 16,29 g reine Saccharose zu 100 ccm und verdünnt 25 ccm und 50 ccm dieser Lösung je zu 100 ccm. Man hat dann drei Verdünnungen, deren Polarisationen sich wie 4 : 2 : 1 verhalten müssen. *Kühn.*

A. Jobin. Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Anzeigen der Saccharimeter [2]). — Auf die monochromatisch beleuchteten Apparate mit Kreistheilung, bei denen der Drehungswinkel direct abgelesen wird, übt die Temperatur keinen Einflufs aus, aber auf die mit weifsem Licht beleuchteten Apparate mit Quarzkeilcompensation ist dieser Einflufs ein bemerkenswerther, weil die Quarzkeile sich verschieden ausdehnen und ihr Drehungsvermögen sich mit der Temperatur ändert. Eine vom Verfasser aufgestellte Formel gestattet die durch die Temperatur bedingten Aenderungen zu corrigiren. *Kühn.*

J. Weisberg. Neue Versuche als Beitrag zum Studium der warmen, wässerigen Methode zur Bestimmung des Zuckers in den Rüben [3]). — Verfasser zeigt an einer Reihe von Versuchen, dafs die bei der wässerigen Digestion der Rüben-Reibsel in Lösung gehenden polarisirenden Nichtzucker-Substanzen durch Bleiessig vollständig ausfällbar sind, so dafs die wässerige Methode bei der Polarisation keine höheren Resultate giebt wie die alkoholische Extractionsmethode. Ferner wird durch eine gröfsere Anzahl von Analysen bewiesen, dafs das bei der wässerigen Extraction durch den un-

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 6, 4—6; Ref. Chem. Centr. 69, I, 473. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 833—836; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1156. — [3]) N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 40, 105—108.

löslichen Theil der Pülpe (26,048 g Rüben-Reibsel in einem 200 ccm-Kolben bis zur Marke aufgefüllt) im Meſskolben eingenommene Volumen auf das Resultat der Polarisation ohne Einfluſs ist, solange die Rüben nicht stark verwelkt sind. *Kühn.*

Johann Kovář. Ueber Alkohol- und Wasserdigestion [1]. — Für die Bestimmung des *Zuckers* in der Rübe hält Verfasser auf Grund zahlreicher Untersuchungen die alkoholische Digestion für besser, für die Untersuchung der Zwischen- und Endproducte hingegen zieht er die wässerige Digestion vor, weil hierbei der durch die gelösten Nichtzucker verursachte Fehler weit geringer ist wie der durch die optische Wirkung der alkohollöslichen Salze bedingte Fehler. *Kühn.*

H. Pellet. Schnelle und exacte Bestimmung des in den Füllmassen enthaltenen Zuckers in Krystallen [2]. — Verfasser giebt drei Verfahren an: 1. directes, 2. indirectes, 3. vermischtes Verfahren, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs. *Kühn.*

Giulio Morpurgo. Ueber die Aschenbestimmung in Zucker und zuckerreichen Flüssigkeiten [3]. — 5 g des Zuckers oder den Trockenrückstand von 25 ccm Süſswein löst man in der Platinschale mit ungefähr $^1/_3$ Vol. Wasserstoffhyperoxyd und verdunstet vorsichtig auf offener Flamme bis zu vollständiger Bräunung des Rückstandes. Nach dem Erkalten werden wieder einige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt, die Masse getrocknet, verkohlt und ohne weiteres Erhitzen der Schale entzündet. Mitunter genügt dann ein leichtes Glühen der Platinschale zur Erzielung einer rein weiſsen Asche. Anderenfalls werden die noch vorhandenen dunkeln Stellen wiederholt mit Wasserstoffhyperoxyd betropft und nach dem Trocknen schwach geglüht. Das Reagens wirkt mechanisch, indem die sich entwickelnden Sauerstoffbläschen eine poröse Kohle erzeugen, und chemisch als Oxydationsmittel. Die Veraschung dauert eine halbe Stunde. *O. H.*

D. Sidersky. Colorimetrische Bestimmung des Invertzuckers [4]. — Zwei gleiche Volumina der zu untersuchenden Zuckerlösung werden mit einer gleichen Menge titrirter Fehling'scher Lösung versetzt; die eine Lösung wird drei Minuten gekocht, während die andere kalt bleibt. Nach dem Abkühlen wird der Unterschied an Kupfer in beiden filtrirten Lösungen direct colorimetrisch be-

[1]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 22, 440—455; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1246. — [2]) N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 40, 126—136; Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 241—275. — [3]) Chemikerzeit. 22, 257. — [4]) N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 41, 61—62.

stimmt. Bei gefärbten Zuckerlösungen wird die colorimetrische Analyse mit den blauen ammoniakalischen oder mit den durch Ferrocyankalium roth gefärbten, essigsauren, verdünnten Lösungen ausgeführt. *Kühn.*

L. T. Thorne und E. H. Jeffers. Ueber die Bestimmung des Wassers in Invertzucker [1]. — Wegen der Schwierigkeit der directen Bestimmung des Wassers in Zuckerproben wird dasselbe meistens auf indirecte Weise ermittelt, indem man das specifische Gewicht einer 10 proc. Lösung bei 15,5° mit 1000 multiplicirt, von dem Product 1000 als Dichte des Wassers abzieht und den Rest durch 0,386 dividirt. Der Quotient giebt die Zuckerprocente; was an 100 fehlt, gilt als Wasser [2]. Nach Heron bringt aber bei *aschenhaltigen* Zuckern jedes Aschenprocent eine Vermehrung des specifischen Gewichtes um 8 der angenommenen Einheiten hervor; daher soll man von der ursprünglichen Differenz 0,8 mal die Aschenprocente abziehen und den Rest durch 0,386 dividiren, um die Procente an organischer Substanz zu erhalten. Wenn man dazu die Aschenprocente addirt, so giebt die Differenz gegen 100 den Wassergehalt in Procenten. Heron's Correction ist aber nicht von allen Analytikern angenommen, was zu erheblich verschiedenen Angaben bezüglich des Wassergehaltes und der organischen Nichtzuckerstoffe einer und derselben Handelswaare führt. Zur Prüfung der Methode führten die Verfasser eine Anzahl directer Wasserbestimmungen mit verschiedenen Proben von *Invertzucker*, *Rohrzuckersyrup* und *Melasse* aus. Die Entwässerung geschah durch längeres Erhitzen der Probe im trockenen Kohlensäurestrom unter 50 bis 80 mm Druck bei 65 bis 70° [Methylalkoholdampf] [3]. Um etwa vorhandene freie Säure zu neutralisiren, wird der Zucker mit einer Spur Ammoniak versetzt. Luftzutritt während des Trocknens ist sorgfältig zu vermeiden; sonst erhält man kein constantes Gewicht. Andererseits berechneten die Verfasser den Wassergehalt der untersuchten Proben auch aus dem specifischen Gewicht und kamen zu dem Resultate, dafs man mit dem direct ermittelten Wassergehalt ziemlich übereinstimmende Zahlen erhält, wenn man nach folgender Regel verfährt: Von dem als Sulfatgemisch bestimmten Aschengehalt wird $^1/_{20}$ abgezogen, der Rest mit 0,8 multiplicirt und von dem auf Wasser gleich 1000 bezogenen specifischen Gewicht der 10 proc. Lösung subtrahirt. Die Differenz ist bei Invertzucker

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 114—116. — [2]) Vgl. Brown etc., JB. f. 1879, S. 838; f. 1897, S. 1523. — [3]) Abbildung des Apparates s. Chem. Centr. **69**, I, 1003.

durch 0,3888, bei Rohrzucker durch 0,386 zu dividiren. Der Quotient ergiebt, vermehrt um den corrigirten Aschengehalt, die gesammte Trockensubstanz. *O. H.*

L. K. Boseley. Die Analyse von Marmelade [1]. — 1. *Wasserbestimmung.* 7 bis 8 g der Durchschnittsprobe werden in einer flachen, mit Glasstab tarirten Porcellanschale erwärmt und in einigen Cubikcentimetern 40 proc. Alkohol aufgelöst. Dann fügt man 12 bis 15 g gewogenen trockenen Silbersand hinzu und erhitzt die Mischung eine Stunde lang auf dem Wasserbade; hierauf werden 5 ccm absoluter Alkohol zugesetzt und abermals eine Stunde erhitzt, schliefslich die Masse 36 Stunden lang im Luftbad bei 95 bis 100° getrocknet. — 2. *Säure.* 20 g *Marmelade* werden mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn oder Lackmuspapier als Indicator titrirt und der Natronverbrauch auf Citronensäure berechnet. — 3. *Zucker.* Wenn nur Rohrzucker und Invertzucker zugegen sind, so bestimmt man sie durch Polarisation vor und nach der Inversion und berechnet das Resultat nach Clerget's Formel. Ist Glucose zugesetzt worden, was sich durch Rechtsdrehung oder wenigstens zu schwache Linksdrehung nach der Inversion zu erkennen giebt, so mufs noch das Kupferreductionsvermögen vor der Inversion bestimmt werden. — 16 Handelssorten, von denen eine Gelatine- und zwei Salicylsäurezusatz erfahren hatten, enthielten 26,6 bis 40,6 Proc. Wasser, 19,7 bis 44,7 Proc. Rohrzucker, 11,1 bis 42,8 Proc. Invertzucker, 0,3 bis 0,6 Proc. Säure, 0 bis 22,9 Proc. Stärkezucker und 0,9 bis 6,0 Proc. unbestimmte Stoffe. *O. H.*

A. Röhrig. Zuckerhonig [2]. — Zwei im Handel anzutreffende *künstliche Honigsorten* erwiesen sich als Mischungen reiner Honige mit Invertzucker. Der mit solchem Zucker gestreckte Honig wird je nach der Quantität der Mischung eine procentuale Verminderung der einzelnen Bestandtheile aufweisen, die jedoch selbst bei einer Mischung mit 25 Proc. Honig nach innerhalb der in den Reichsvereinbarungen angenommenen Grenzwerthe liegt, weil diese sehr grofsen Schwankungen unterworfen sind. Verfasser weist auf die Nothwendigkeit hin, durch eingehende Untersuchungen natürlicher und künstlicher Honige zu Methoden zu gelangen, welche eine sichere Identificirung gestatten. *Kühn.*

R. Frühling. Zur Polarisation des Honigs [3]. — Die Polarisation frisch bereiteter Honiglösungen, namentlich von solchen

---

[1] Analyst 23, 123—127. — [2] Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 174—178. — [3] Daselbst, S. 410—412.

Honigproben, welche d-Glucose in krystallisirter Form enthalten, wird wegen der Birotation der letzteren, unter allmählicher Zunahme der Linksdrehung, erst nach Verlauf mehrerer Stunden constant. Ammoniak hebt die Birotation auf. Daher schlägt Verfasser vor, die wässerige Lösung, bei Vermeidung von Bleiessig, mit einem oder zwei Tropfen Ammoniak zu versetzen, mit Thonerdebrei zu klären und dann zu polarisiren. *Kühn.*

P. Carles. Bestimmung des Zuckers in Chokolade [1]) — Mit Kupferlösung nach der Inversion erhält man zu hohe Resultate, weil neben dem Invertzucker noch andere reducirende Stoffe vorhanden sind. Die directe Polarisation ergiebt ebenfalls zu viel Zucker, weil der Cacao meist schon etwas rechtsdrehend ist, besonders aber wenn das Volum desselben bei der Herstellung der Lösung nicht berücksichtigt wird. Da die *Chokolade* in der Regel 50 Proc. ihres Gewichtes Cacao enthält, so kann man letzteren Fehler durch folgendes Verfahren annähernd corrigiren. 16,20 g (Normalgewicht) fein geschabte Chokolade werden im 100 ccm-Fläschchen mit 80 ccm Wasser eine halbe Stunde lang im kochenden Wasser erhitzt, dann mit 2 bis 3 ccm Bleiessig versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Die erkaltete filtrirte Lösung wird im Saccharimeter geprüft und die abgelesene Procentzahl n um den durch das Cacaovolum verursachten Fehler vermindert nach der Gleichung:

$$x = n - \frac{n \times 8,1}{100}.$$

Die Correction fällt natürlich weg, wenn man den Zucker durch (langwieriges) Auswaschen vom Cacao trennt. Wegen der Eigendrehung des letzteren sollten die Resultate dann um etwa 0,5 Proc. zu hoch ausfallen; doch wird dieser Zuwachs durch die von dem fetten Rückstand zurückgehaltenen Zuckerspuren ausgeglichen. *O. H.*

Woy. Bestimmung von Zucker in Chokolade [2]). — Das vom Bundesrath vorgeschriebene Verfahren der Bestimmung des *Zuckers* in der Chokolade ist langwierig und zeitraubend, bei mehlhaltigen Chokoladen sogar unausführbar. Auch die von König [3]) und neuerdings von L. de Koningh [4]) angegebenen Methoden sind umständlich. Einfacher läfst sich die Bestimmung nach dem Scheibler-schen Verfahren der zweifachen Verdünnung ausführen. In zwei Mefskolben von 100 ccm und 200 ccm Inhalt wird je die gleiche Menge Chokolade mit Wasser bis zur Lösung des Zuckers behandelt

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 245—247. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 224—226. — [3]) König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genufsmittel, 3. Aufl., S. 1109. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 713; JB. f. 1897, S. 1498.

und mit einer gleichen Menge Bleiessig geklärt; nach dem Auffüllen bis zur Marke wird filtrirt und polarisirt. Sind *a* und *b* die Polarisationen des 100- bezw. 200 ccm-Kölbchens und *x* das Volumen des unlöslichen Theiles der Chokolade, so ist der Zucker im 100 ccm-Kolben in 100 — *x* und im 200 ccm-Kolben in 200 — *x* ccm gelöst. Demnach ist $a\,(100 - x) = b\,(200 - x)$. *Kühn.*

K. Andrlík. Das Verhalten der Raffinose bei der Vergährung von Melasse [1]). — Die *Raffinose* in den raffinosehaltigen Melassen vergährt mit obergähriger Hefe ebenso wie reine oder mit Rohrzucker versetzte Raffinose. Je reicher die Melasse an Raffinose ist, desto mehr reducirende Bestandtheile finden sich in den vergohrenen Melasse-Rückständen. Die Vergährung des Rohrzuckers in der Melasse wird durch die Raffinose nicht beeinträchtigt. Die Menge des bei 72 stündiger Vergährung raffinosehaltiger Melassen erhaltenen Alkohols ist geringer als sie sich nach der Formel Clerget's und Herzfeld's berechnet; auch mit Bierhefe vergährt die Melasse in der angegebenen Zeit nicht vollständig, wohl aber bei 144 stündiger Gährdauer; aufserdem bewirken Gemische von untergähriger und obergähriger Hefe eine ausgiebigere Vergährung wie die einzelnen Hefearten. Das vorherige Kochen der raffinosehaltigen Melassen mit kleinen Mengen Schwefelsäure beeinflufst die Vergährung mit obergähriger Hefe in günstigem Sinne. *Kühn.*

A. Bau. Beiträge zur Vergährbarkeit und zur analytischen Verwerthung der Melitriose [2]). — Loiseau [3]) hat zuerst festgestellt, dafs *Melitriose (Raffinose)* von Unterhefe vollständig und von Oberhefe nur zu einem Drittel vergohren wird. Durch eine grofse Zahl von Versuchen mit Reinculturen hat Verfasser nachgewiesen, dafs Oberhefe auch in anderthalb Jahren die Melibiose nicht vergähren kann und dafs von den in der Praxis am meisten gebräuchlichen Unterhefen nur die vom Typus UF und US, sowie Saccharomyces Pastorianus III die Melitriose und die Melibiose vollständig zu vergähren vermögen. — Der praktische Nachweis der Verfälschung von obergähriger Prefshefe durch Unterhefe geschieht nach Herzfeld mit dem Einhorn'schen Gährungssaccharometer, in welchem die aus der Melitriose gebildete Kohlensäure gemessen wird. Das vom Verfasser abgeänderte Verfahren besteht darin, dafs er die zu prüfende Hefe verschiedene Zeit hindurch auf 1 proc. Melitrioselösungen wirken läfst und dann letztere mit

[1]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 23, 1—25; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1273. — [2]) Wochenschr. Brauerei 15, 389—391, 397—399; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1475. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1499.

Fehling'scher Lösung prüft; aus der Art der Reduction kann er hier die Menge der Unterhefe sogar abschätzen. Dies Verfahren hat allgemein Eingang gefunden. Zum Nachweise von Unterhefe in Buchner's Dauerhefe benutzt Verfasser eine 1 proc. Lösung von Melibiose, deren durch das Enzym der Unterhefe gebildete Spaltungsproducte (d-Glucose und Galactose) an der Schwerlöslichkeit ihrer Osazone in Wasser erkannt werden können. — In allen gährfähigen Zuckergemischen läfst sich die Melitriose in der Weise bestimmen, dafs die sterilisirte, Nährstoffe enthaltende Lösung mit einer Reincultur von Oberhefe OF und einer solchen von Unterhefe UF vollständig vergohren wird. Die Differenz der beiden vergohrenen Lösungen im Extractgehalt, der Unterschied in der Polarisation und in der Kupferreduction giebt den Mafsstab für die Menge der (durch Gährung mittelst Oberhefe gebildeten) Melibiose an. Wird der für letztere erhaltene Werth mit 1,737 multiplicirt, so resultirt die ursprünglich vorhanden gewesene Menge an krystallisirter Melitriose. Die Versuche, Melitriose neben Melibiose zugleich in Gegenwart anderer Zucker zu bestimmen, führten bisher nicht zum Ziel. Zur Bestimmung der Melitriose in der Melasse verbindet Verfasser die chemische Untersuchung mit der physiologischen. *Kühn.*

Em. Bourquelot und L. Nardin. Ueber die Bereitung der Gentianose [1]). — Man erhitzt 95 proc. Alkohol zum Sieden und trägt frisch geerntete, in kleine Stücke zerschnittene Wurzel von Gentiana lutea nach und nach ein, worauf man noch 25 Minuten am Rückflufskühler kocht. Nach dem Erkalten wird die abgeprefste Flüssigkeit filtrirt und der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Calciumcarbonat neutralisirt, abermals filtrirt und zu dünnem Extract eingedampft. Nach drei bis vier Wochen scheiden sich Krystalle aus; man löst nun das Gemenge bei Wasserbadwärme in möglichst wenig (ungefähr $^1/_2$ Thl.) Wasser auf und fügt $4^1/_2$ Thle. 95 proc. Alkohol zu. Nach 15 Stunden decantirt man die Flüssigkeit von einem harzigen Absatz; die in den folgenden 14 Tagen auskrystallisirende *Gentianose* wird aus 95 proc. Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet krystallwasserfreie Blätter vom Schmelzp. 207 bis 209°, besitzt in wässeriger Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 31,25^0$ ohne Birotation und reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Nach dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie linksdrehend und reducirend. *O. H.*

---

[1]) Compt. rend. 126, 280—281; J. Pharm. Chim. [6] 7, 289—292; vgl. A. Meyer, JB. f. 1882, S. 1129.

Em. Bourquelot. Ueber die Physiologie der Gentianose; ihre Spaltung durch lösliche Fermente [1]). — Durch ein in dem Kraute von Gentiana acaulis enthaltenes Ferment wird die *Gentianose* invertirt. Von den bekannten Enzymen wirken Diastase und Emulsin auf Gentianose nicht ein. *Invertin* wirkt auf Gentianose langsamer als auf Saccharose und spaltet jene nur unvollständig. Dagegen bringen die Enzyme von *Aspergillus niger* vollständige Inversion hervor. Man kann daraus schliefsen, dafs die Glucosen sich in dem Molekül der Gentianose zum Theil als Saccharose finden, welche das Invertin spaltet, während eine Polyglucose übrig bleibt, die nur von einem anderen Enzym des Aspergillus zerlegt wird. *O. H.*

Stärke. Dextrin. Gummi.

R. A. Young. Die Fällung von Kohlenhydraten mittelst neutraler Salze [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet [3]). *Kühn.*

Harold Johnson. Hydrolyse der Stärke durch Säuren [4]). — Man nimmt gewöhnlich an, dafs die Producte der Hydrolyse von *Stärke* durch Säuren mit denjenigen der diastatischen Hydrolyse übereinstimmen mit der Ausnahme, dafs die in letzterem Fall als Endproduct auftretende Maltose durch Säuren in Dextrose umgewandelt wird [5]). Indessen hat Soxhlet [6]) vor längerer Zeit die Ansicht ausgesprochen, dafs Säuredextrine und diastatische Dextrine sehr verschieden seien. Verfasser findet ebenfalls, dafs die Zwischenproducte der Hydrolyse durch Säure andere sind, als die mit Diastase erhaltenen. Die Hydrolyse wurde durch Erhitzen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure im offenen Becherglase und im Wasserbad ausgeführt und die Säuren hierauf mit Baryum- bezw. Calciumcarbonat neutralisirt. Verfasser macht auf die erhebliche Löslichkeit der beiden Carbonate in der Zuckerlösung aufmerksam, woraus die Metalle mit schwacher Schwefelsäure bezw. Oxalsäure sorgfältig entfernt werden müssen, wenn die organische Trockensubstanz wie üblich aus dem specifischen Gewicht der Lösung bestimmt werden soll. Bei einer

---

[1]) Compt. rend. 126, 1045—1047; J. Pharm. Chim. [6] 7, 369—372. — [2]) Zeitschr. ges. Brauw. 21, 553—555. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1530. — [4]) Chem. News 77, 208—209; ausführlich Chem. Soc. J. 73, 490—502. — [5]) Brown, Morris u. Millar, Chem. Soc. J. 69, 121; Rolfe u. Defren, JB. f. 1896, S. 2278. — [6]) Chem. Centr. 55, 408.

gröfseren Versuchsreihe mit wechselnden Concentrationen der Stärke und der Säuren und mit verschiedener Erhitzungsdauer ergab sich, *dafs das Kupferreductionsvermögen und die specifische Drehung der Producte auf eine Mischung von Dextrose und Dextrin bezogen werden können*, so dafs man aus dem Trockengehalt und der Reduction die Polarisation mit grofser Genauigkeit berechnen kann. Das Gleiche gilt für irgend welche durch Alkohol ausgefällte Zwischenproducte der Hydrolyse. Doch ist in diesen Zwischenproducten Dextrose in freiem Zustand nicht enthalten; denn sie werden weder durch Saazhefe, noch durch Saccharomyces apiculatus vergohren; nur der Hefetypus „Logos" bewirkte eine partielle Gährung. Auch das Verhalten bei der Dialyse spricht dafür, dafs diese Fractionen bestimmte *Verbindungen* und nicht Gemenge von Dextrose und anderen Kohlenhydraten sind. Durch weitere Behandlung mit Säure werden sie vollständig in Dextrose als einziges Endproduct umgewandelt. Dagegen werden sie, abweichend von den Zwischenproducten der diastatischen Hydrolyse, durch Einwirkung von Malzextract wenig oder gar nicht verändert. Mit essigsaurem Phenylhydrazin geben die Zwischenproducte der sauren Hydrolyse gummiförmige Niederschläge. Verfasser schlägt für die erwähnten Zwischenproducte den Namen *Glucoamyline* vor und hält sie für Molekularaggregate von Dextrose und der Amylingruppe $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$. Die Beziehung zwischen ihrem Reductions- und Drehungsvermögen läfst sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$[\alpha]_{D\,3,86}\,x^0 = 195 - \frac{195 - 52,8}{100} K_{3,86}$$

oder

$$[\alpha]_{D\,3,86}\,x^0 = 195 - 1,422\ K_{3,86},$$

worin $K_{3,86}$ das Kupferreductionsvermögen in Dextrosetheilen auf 100 Thle. Substanz und $[\alpha]_{D\,3,86}\,x^0$ die specifische Drehung bedeuten. Das in käuflicher Glucose enthaltene unvergährbare „*Gallisin*" ist eine Mischung von Glucoamylinen. Maltose ist nach dem Verfasser, entgegen der bisherigen Annahme [1]), unter den Producten der sauren Hydrolyse der Stärke überhaupt nicht enthalten. Zum Schlusse giebt der Verfasser ein vorläufiges *Stärkeschema* (Constitutionsformel), worauf hier nur verwiesen werden kann. *O. H.*

A. Wróblewski. Ueber die Eigenschaften der löslichen Stärke und über eine einfache Methode zur Darstellung derselben [2]). — Nach dem Verfasser ist „lösliche Stärke", das erste

---

[1]) Vgl. Lintner u. Düll, JB. f. 1895, S. 1337. — [2]) Chemikerzeit. 22, 375—376.

hydrolytische Umwandlungsproduct der genuinen Stärke, durch seine Löslichkeit in Wasser und Filtrirbarkeit durch die Thonzelle charakterisirt. Es giebt wahrscheinlich nur *eine* lösliche Stärke; sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht und färbt sich mit Jod rein blau. Man kann die lösliche Stärke auch als das höchste Dextrin oder das erste Abbauproduct der Stärke bezeichnen. Sie giebt Acetyl- und Benzoylverbindungen, welche jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Die früher [1]) angegebene Darstellungsmethode für lösliche Stärke ändert der Verfasser jetzt folgendermafsen ab. 20 g Reisstärke werden mit 100 ccm kaltem Wasser zerrieben, dann in einem 2 Liter-Kolben mit 1 Liter siedender *halbprocentiger* Kalilauge übergossen und $1^{1}/_{2}$ bis 2 Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Der dünnflüssig und schwach gelb gewordene Kolbeninhalt wird filtrirt, mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und die lösliche Stärke mit dem gleichen Volum 95 proc. Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit 50 proc., hierauf mit 95 proc., mit absolutem Alkohol, endlich mit Aether ausgewaschen und zuletzt noch im Vacuum getrocknet. Er bildet dann ein schneeweifses, staubiges Pulver, welches 0,4 bis 0,6 Proc. Asche enthält, in der Menge von etwa 3 Proc. in Wasser löslich ist und aus 35 proc. Alkohol in der Kälte, sowie aus 45 proc. in der Wärme niederfällt. Durch mehrmals wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol kann man den Aschengehalt bis auf 0,15 Proc. erniedrigen. Dabei erhöht sich die Löslichkeit in wässerigem Alkohol sehr bedeutend. Aus sehr salzarmen Lösungen läfst sich lösliche Stärke nur noch mit sehr grofsen Mengen von absolutem Alkohol unter Zugabe von Aether niederschlagen. Das von Syniewski [2]) mit Natriumhyperoxyd aus der Stärke dargestellte Product hält der Verfasser nicht für lösliche Stärke, sondern für ein Oxydationsproduct. *O. H.*

Wiktor Syniewski. Ueber die lösliche Stärke. II. [3]) — Die mit Natriumhyperoxyd dargestellte *lösliche Stärke* erwies sich bei wiederholter fractionirter Fällung mit Alkohol und polarimetrischer Prüfung der Fractionen als einheitlich. Das Drehungsvermögen in 10 proc. Lösung beträgt $[\alpha]_D^{20} = 195,3^0$. In einer klaren, 12,5 proc. (gesättigten) Lösung kann man wohl noch weitere Stärkemengen auflösen; indessen sind diese concentrirten Lösungen nicht vollkommen klar, trüben sich mit der Zeit immer mehr und scheiden

---

[1]) JB. f. 1897, S. 1518; vgl. auch Bülow, JB. f. 1895, S. 1338. — [2]) JB. f. 1897, S. 1518. — [3]) Ber. 31, 1791—1796; I. Mittheilung: JB. f. 1897, S. 1518.

zuletzt einen in Wasser unlöslichen weifsen Niederschlag ab. Diesen hält der Verfasser für ein Reversionsproduct der löslichen Stärke, das vielleicht mit dem Stoffe identisch sei, der sich bei der Behandlung von Kartoffelstärke mit Wasser unter Hochdruck bildet und sich beim Erkalten der Lösung gelatineartig ausscheidet. Beim Fällen der Stärkelösung mit Barytwasser wurde eine weifse, pulverige *Baryumverbindung* von der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}.BaO$ erhalten [1]). Durch Erhitzen der löslichen Stärke mit Baryumcarbonat und Acetylchlorid oder Benzoylchlorid im Einschmelzrohre wurden folgende zwei Ester dargestellt. Der *Essigsäureester* $C_{18}H_{25}(C_2H_3O_2)_7O_9$ wird aus Chloroformlösung durch Ligroin als amorphes, weifses, bei 110 bis 120° schmelzendes, auch in Alkohol, Benzol, Eisessig lösliches Pulver gefällt. Der gleichfalls amorphe *Benzoësäureester* $C_{18}H_{25}(C_7H_5O_2)_7O_9$ schmilzt über 120°. Die kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte der Ester stimmen mit den theoretischen ziemlich überein; doch erlauben sie keinen Rückschlufs auf die Molekulargröfse der löslichen Stärke, welche aus den Estern nicht regenerirt werden konnte. Die Inversion der löslichen Stärke verläuft beim Erwärmen mit Salzsäure fast quantitativ (99,3 Proc. der theoretischen Menge Dextrose), beim Erhitzen mit Wasser auf 145° sehr unvollständig (das Reductionsvermögen entspricht dann 4 Proc. Dextrose); mit Diastase geht sie ebenso weit wie bei der gewöhnlichen Stärke (es wurden im Maximum 78,43 Proc. der löslichen Stärke in Maltose übergeführt). Durch Behandlung der löslichen Stärke mit rauchender Salpetersäure wurde ein dem Stärkenitrat von Will und Lenze [2]) ähnlicher *Salpetersäureester* erhalten, der in Xylol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Aether etwas löslich, in Aceton sehr leicht löslich ist. Mit Brom wurde aus löslicher Stärke eine Verbindung erhalten, welche der von Lintner [3]) mit Kaliumpermanganat bereiteten bezüglich ihrer Zusammensetzung gleicht, in anderen Beziehungen sich von ihr unterscheidet und mit Phenylhydrazin ein *Osazon* giebt, das in flachen, dottergelben Nadeln vom Schmelzp. 195° krystallisirt. *O. H.*

C. O. Harz. Ueber Jodstärke [4]). — Das Absorptionsvermögen der Stärke für Jod stellt Verfasser in folgender Weise fest: Etwa 2 g wasserhaltige Stärke werden mit Wasser geschüttelt, dann mit 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und mit 20 g krystallisirtem

---

[1]) Vgl. Asbóth, JB. f. 1887, S. 2464; Bülow, JB. f. 1895, S. 1339. — [2]) Dieser JB., S. 1307 ff. — [3]) JB. f. 1890, S. 2151. — [4]) Alkohol 1898, S. 116; Ref. Chemikerzeit. Rep. 22, 86.

Magnesiumsulfat versetzt, auf 500 ccm aufgefüllt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach völligem Absetzen wird in einem aliquoten Theile der klaren Flüssigkeit das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat ermittelt. Hierbei nahmen die verschiedenen Stärkearten folgende Mengen Jod auf: *Reisstärke* im Rohzustande 6,44 Proc., verkleistert 17,61 Proc.; *Kartoffelstärke* 6,73 Proc. und 20,86 Proc.; *Weizenstärke* 7,62 Proc. und 20,72 Proc.; Lintner's lösliche Kartoffelstärke geformt 17,03 Proc. und gelöst 21,55 Proc. Die von Payen angegebene Formel für *Jodstärke* $(C_6H_{10}O_5)_{10}J$ verlangt 7,2 Proc. Jod, während die Formel von Mylius $4(C_6H_{10}O_5)_4J + HJ$ 19,6 Proc. Jod verlangt. *Kühn.*

Anton Seyda. Eine Vereinfachung in der Herstellung der Zinkjodid-Stärkelösung [1]). — Die Vereinfachung besteht darin, dafs die Stärke durch zwei- bis vierstündiges Erhitzen mit Wasser auf 130° aufgeschlossen wird, wonach man die filtrirte Lösung mit den Lösungen von Zinkchlorid und Zinkjodid vermischt. *O. H.*

H. W. Wiley und W. H. Krug. Vergleichung der üblichen Methoden zur Bestimmung der Stärke [2]). — Die Untersuchung erstreckte sich zunächst auf die polarimetrischen Methoden, nämlich 1. nach Guichard [3]), Verzuckerung mit 10 proc. Salpetersäure und Prüfung im Polarisationsapparat; 2. die *Druckmethode*, wobei die Stärke durch Erhitzen mit Wasser im Autoclaven in Lösung gebracht und als lösliche Stärke polarisirt wird; 3. nach Baudry [4]), Lösung durch Kochen mit Wasser und Salicylsäure und Polarisation als lösliche Stärke; 4. Verzuckerung nach Reinke [5]) mit Milchsäure und Salzsäure mit nachfolgender Polarisation; beim Erhitzen unter Druck wird die Milchsäure besser durch Salicylsäure ersetzt. Aufserdem wurde auch die Methode von Lindet [6]) geprüft, welche in der Entfernung der Eiweifsstoffe mit Pepsin und Wägung der geschlämmten Stärke besteht. Die Verfasser kommen zu dem Schlusse, dafs alle Methoden, welche auf der Polarisation der gelösten Stärke oder der daraus erzeugten Dextrose beruhen, mit grofsen Fehlern behaftet sind. Bei der Auflösung der Stärke in einer Dampfatmosphäre unter Druck mufs durch Zusatz einer organischen Säure, zweckmäfsig Salicylsäure, die Caramelbildung verhindert werden. Auch ist bei der Bestimmung des Zuckers mit Kupferlösung eine Correction für den aus Pentosanen entstandenen Zucker anzubringen. Bei der

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 1086. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 253—266. — [3]) JB. f. 1892, S. 2582. — [4]) Daselbst. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 29, 473. — [6]) JB. f. 1896, S. 183.

Lindet'schen Methode gehen leicht Fasertheilchen mit der Stärke durch das Beuteltuch, während andererseits auch Stärkekörner unter der Rohfaser auf dem Tuch zurückbleiben. Die besten Resultate wurden durch eine Combination von Lindet's Methode mit der diastatischen Hydrolyse erzielt. Die Diastase-Methode ohne Druck giebt befriedigende Resultate, wenn die Diastase frisch bereitet ist, in genügender Menge und bei geeigneter Temperatur angewandt wird. Pentosane löst sie nicht in erheblicher Menge auf. Takadiastase hat den Vorzug, keine reducirenden Stoffe zu enthalten; doch war das angewandte Präparat nicht genügend activ. Feinstes Pulverisiren und Entfettung des Materials mit Aether müssen der diastatischen Hydrolyse vorausgehen, und diese ist stets zu wiederholen. *O. H.*

W. H. Krug und H. W. Wiley. Die Löslichkeit der Pentosane in den bei der Stärkebestimmung angewandten Reagentien [1]). — Die Aufschliefsung der Stärke in Getreide oder Futter durch Erhitzen mit Wasser und organischen Säuren unter Druck ergiebt immer zu hohe Analysenresultate, weil die organische Säure die vorhandenen *Pentosane* und *Hemicellulosen* in reducirende Verbindungen überführt. Die Verfasser ermittelten nun, dafs von den Pentosanen des Weizens durch $2^1/_2$ stündiges Erhitzen unter $3^1/_2$ Atm. Druck mit Wasser und Milchsäure 80 bis 90 Proc. und mit Salicylsäure 78 bis 79 Proc. in Lösung gingen. Dagegen fanden sie in Widerspruch mit J. König [2]), dafs Malzauszug und Takadiastase die Pentosane nicht auflösen. Zwar wurden bei der gebräuchlichen Destillation mit Salzsäure kleine Mengen von Furfurol gebildet, welche bei Roggen etwa 0,2 Proc. des Pentosangehaltes entsprechen würden. Doch kann man hieraus auf gelöste Pentosane noch nicht schliefsen, da lösliche Stärke, Dextrin, Zucker ebenfalls etwas Furfurol liefern. *O. H.*

C. J. Lintner. Ueber die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in Cerealien [3]). — In den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genufsmitteln für das Deutsche Reich heifst es: „Als *Stärke* bezeichnen wir diejenigen Kohlenhydrate, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf löslich gemacht werden und nach der Inversion Fehling'sche Lösung reduciren.“ Diese Definition erscheint dem Verfasser

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 266—268. — [2]) JB. f. 1896, S. 2280; vgl. auch Lintner, nachstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 725—729.

nicht ganz glücklich gewählt, weil aus pflanzlichen Rohmaterialien, wie Getreidekörnern, Mehl, durch Wasser über 100° erheblich mehr Kohlenhydrate gelöst werden als durch Diastase. Der Ueberschufs besteht hauptsächlich aus *Pentosanen*, welche nachher bei der Inversion mit Salzsäure in reducirende Pentosen übergehen und als Stärke mitgerechnet werden. In einer und derselben Braugerste wurden, auf Trockensubstanz bezogen, gefunden: 1. Durch dreistündiges Erhitzen im Dampftopf bei 3,5 Atm. 66,8 Proc. Stärke. Darin waren aber 5,19 Proc. Pentosane, im Filtrat von der Stärkeaufschliefsung nach der Phloroglucinmethode bestimmt; demnach ist der corr. Stärkegehalt 61,61 Proc. 2. Durch Aufschliefsung mit Malzauszug ohne Ueberhitzung 63,66 Proc. Rohstärke, worin 2,84 Proc. Pentosane, sonach 60,82 Proc. corr. Stärke. Pentosangehalt und Reductionswerth des benutzten Malzauszuges sind in Abzug gebracht. 3. Durch directe Inversion der gemahlenen Gerste mit verdünnter Salzsäure wurden 70,81 Proc. Stärke gefunden, die aber 9,81 Proc. Pentosane, somit nur 61,00 Proc. corr. Stärke enthielten. Die drei Methoden führen also zu sehr verschiedenen Resultaten, wenn die Pentosane nicht berücksichtigt werden; dagegen stimmen die durch Abzug der Pentosane *corrigirten Stärkeprocente* nahe überein. Aber auch der Mittelwerth aus den drei Versuchen, 61,14 Proc. giebt den wahren Stärkegehalt nicht an. Die Subtraction der Pentosane von der Rohstärke kann natürlich nur unter der Voraussetzung zu einem richtigen Resultate führen, dafs die Pentosen dasselbe Reductionsvermögen besitzen wie die Dextrose; das scheint auch annähernd zuzutreffen. In dem Rohstärkewerth steckt indessen aufserdem noch der reducirende Zucker, welcher aus Rohrzucker, Raffinose oder Hexosanen (z. B. Galactan) stammt. Um den unvermeidlichen Fehler, der hierdurch in die Stärkebestimmung kommt, nicht noch unnöthig zu vergröfsern, empfiehlt Verfasser, für die Umrechnung der gefundenen Dextrose in Stärke den kleineren theoretischen Factor 0,9 und nicht den gröfseren empirischen 0,94 zu benutzen. Die directe Pentosanbestimmung in der angewandten Gerste ergab 10,35 Proc. Von dem gesammten Pentosan gingen also im Dampftopf 50,1 Proc., mit Diastase 27,4 Proc. und mit Salzsäure 94,8 Proc. in Lösung. Als beste Methode zur möglichst angenäherten Bestimmung des Stärkegehaltes empfiehlt Verfasser die directe Aufschliefsung und Inversion in *einer* Operation durch Behandlung des Rohmaterials mit verdünnter Salzsäure und den Abzug der in der Lösung ermittelten Pentosanmenge. *O. H.*

L. Lindet. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Stärke in den Getreidekörnern[1]. — Verfasser hat sein auch anderweitig veröffentlichtes Verfahren[2] auf dem zweiten Congrefs für angewandte Chemie vorgetragen. *O. H.*

Edwin Dowzard. Eine schnelle polarimetrische Methode zur Bestimmung von Stärke in Mehl u. s. w.[3]. — Die Methode beruht auf der Hydrolyse der *Stärke* durch Diastase und Messung der Drehung. Man rührt 1 g Mehl mit etwas kaltem Wasser an, setzt 35 ccm kochendes Wasser zu, erhitzt eine halbe Minute lang auf 100°, kühlt auf 48° ab und versetzt mit 20 ccm einer mit Kaolin geklärten und filtrirten Lösung von 50 g wirksamem Malzextract in 500 ccm kaltem Wasser. Man hält die Mischung 20 Minuten auf 48°, erhitzt sie dann eben zum Sieden und filtrirt durch Leinwand unter Benutzung der Saugpumpe[4]. Das abgekühlte Filtrat wird auf 100 ccm aufgefüllt, mit etwas Kaolin geklärt, durch ein trockenes Doppelfilter filtrirt und im 20 cm-Rohr geprüft. Von dem Resultat ist zunächst die Drehung von 20 ccm auf gleiche Weise behandelter Malzextractlösung abzuziehen. Aufserdem mufs man noch den Drehungswerth der kleinen im Mehl enthaltenen Menge Dextrin in Abzug bringen. Zu dem Zweck wird 1 g Mehl verkleistert, mit Wasser bis zu 100 ccm aufgefüllt, mit 1 g Kaolin versetzt, aufgekocht und das Filtrat optisch untersucht. Die Drehung der Inversionsproducte von 1 g reiner Stärke in 100 ccm Wasser ist + 3° 7' oder 14,4 Theilstriche der Zuckerscala im Halbschattenapparat von Laurent (100 Zuckertheile gleich + 21° 40'). Nach den Beleganalysen ist die Methode sehr genau. *O. H.*

G. Possetto. Ueber den Nachweis der Stärkesubstanzen in der Chokolade[5]. — 2 g *Chokolade* werden mit der zehnfachen Menge Wasser zwei Minuten gekocht, dann mit einer gleichen Menge Wasser ohne Umschütteln versetzt und mit 1 bis 2 ccm einer Lösung von 5 g Jod in 100 ccm 10 proc. Jodkaliumlösung eine Stunde bei Seite gesetzt; ist nach Verlauf dieser Zeit die ursprünglich entstandene Blaufärbung nicht verschwunden, so liegt eine Verfälschung mit Stärkemehl vor. *Cacao* wird in gleicher Weise geprüft; hier tritt mit Jodjodkaliumlösung eine Blaufärbung entweder gar nicht auf, oder sie ist nach spätestens 25 Minuten verschwunden, sobald die Probe mit Stärkemehl nicht verfälscht ist. *Kühn.*

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 166. — [2] JB. f. 1896, S. 183. — [3] Chem. News 77, 107—108. — [4] Abbildung des Apparates auch Chem. Centr. 69, I, 906. — [5] Giorn. Farm. Chim. 48, 5—8.

H. Weller. Zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren[1]. — Die Eigenschaft der *Stärke*, sich in wässeriger Zinkchloridlösung zu lösen, kann benutzt werden, um sie quantitativ zu bestimmen. Der Gehalt wird aus dem Polarisationsvermögen der Lösung berechnet; auch kann die Stärke aus der Lösung durch Alkohol gefällt und gewogen werden. Um auf diesem Wege den Stärkegehalt in Wurstwaaren zu bestimmen, ist es nöthig, die dem Fleische entstammenden, optisch activen Stoffe zu entfernen, die gleichfalls in Lösung gehen. Es geschieht dies zweckmäfsig durch Ausfällung mit Quecksilberchlorid. 40 g der fein zerkleinerten Wurst werden mit 100 ccm Wasser, 0,3 g Zinkchlorid und 0,5 g Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Ganze auf 200 ccm aufgefüllt und durch ein Tuch gegossen. 50 ccm des Filtrats werden nochmals mit 0,3 g Zinkchlorid und 0,5 g Salzsäure versetzt, einmal aufgekocht und nach dem Erkalten mit kaltgesättigter Quecksilberchloridlösung auf 100 ccm aufgefüllt. Im Filtrat wird die Stärke, wie oben angegeben, bestimmt. Einer Drehung des Filtrates von 1° Soleil-Ventzke entspricht eine Menge von 0,37732 g chemisch reiner Kartoffelstärke. Für andere Stärkesorten müssen andere Factoren, die noch angegeben werden sollen, zur Anwendung gelangen. Bei Leberwürsten, welche aus den dazu verarbeiteten Organen, wie Leber, Lunge und Herz, Stoffe enthalten, die durch Quecksilberchlorid nicht gefällt werden, ist das Verfahren nicht anwendbar. *Smdt.*

Hébert. Die Controle in der Stärkefabrikation[2]. — Dieser Bericht über einen auf dem zweiten internationalen Congrefs für angewandte Chemie gehaltenen Vortrag nebst sich anschliefsender Discussion ist in kurzem Auszug nicht wiederzugeben. *O. H.*

Siemens u. Halske, Actiengesellschaft in Berlin. Verfahren der Behandlung von Kartoffelstärke mit Chlor in der Wärme. [D. R.-P. Nr. 95 765][3]. — Man behandelt Stärkemilch bei 45° mit Chlor oder Chlorwasser, wodurch die *Stärke* ganz geruchlos wird und auch beim Verkochen mit Schwefelsäure auf Stärkezucker keinen widerlichen dextrinartigen Geruch mehr zeigt. *Sd.*

D. Dobrin in Berlin. Verfahren zur Verarbeitung von Sorghumarten auf weifse Stärke und Nebenproducte. [D. R.-P. Nr. 94 954][4]. — Die ganzen oder gebrochenen Körner der *Sorghum-*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 167—171. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 160—164. — [3]) Patentbl. 19, 142. — [4]) Daselbst, S. 88.

arten werden mit einer verdünnten Lösung von Alkaliperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und Alkalihydrat behandelt, dann mit Wasser gewaschen, mit Säure oder Natriumbisulfat behandelt und die *Stärke* und die Rinde in üblicher Weise getrennt. Bei Vereinigung der alkalischen und der sauren Flüssigkeit fällt Kleber aus, welcher als Viehfutter oder als Dünger verwerthet werden kann. *Sd.*

E. Kayser u. E. Boullanger. Studien über die Bildung des Glycogens in den Hefen [1]. — Die Bildung eines Kohlenhydrates in der Hefe bei der Gährung beobachtete schon Pasteur; Errara erkannte dasselbe als *Glycogen.* Zur Bestimmung der Menge desselben sind schon von Laurent verschiedene Methoden angegeben worden, welche aber sämmtlich nur ungenaue Resultate geben. Verfasser bestimmen die Menge des Glycogens einfach in der Weise, dafs sie die Zahl der mit Jodlösung sich rothfärbenden und der nur gelbe Färbung gebenden Zellen bestimmen. Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure verzögern die Bildung des Glycogens, am meisten die Weinsäure; Essigsäure wirkt nicht störend. *Kühn.*

Lebbin. Zur quantitativen Bestimmung von Glycogen [2]. — Zur Bestimmung des *Glycogens* in Fleischextracten verfährt Verfasser, wie folgt: 25 g Fleischextract, in 100 ccm Wasser gelöst, werden mit dem ein- bis anderthalbfachen Volumen Alkohol (90 Proc.), der 4 Proc. Aetzkali enthält, versetzt und nach ein bis zwei Stunden abfiltrirt. Der mit demselben alkalischen Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird (sammt Filter) mit 50 ccm Wasser bis zur Lösung digerirt und diese mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Der durch Fällung mit 10 ccm Quecksilberjodidjodkalium (20 g Quecksilberchlorid in 300 ccm Wasser, 20 g Jodkalium in 100 ccm Wasser und noch so viel Quecksilberchlorid, bis der entstandene Niederschlag sich noch eben auflöst) erhaltene Niederschlag wird nach 30 Minuten mit heifsem Wasser ausgewaschen, aus dem Filtrat das Glycogen mit dem gleichen Volumen Alkohol (95 Proc.) abgeschieden und nach der Behandlung mit Alkohol und Aether getrocknet und gewogen. *Kühn.*

F. Seegen. Ueber ein in der Leber neben Zucker und Glycogen vorhandenes Kohlenhydrat [3]. — Beim Extrahiren von Leberbrei mit heifsem Wasser hat Verfasser ein neues Kohlenhydrat gefunden, für welches er den Namen *Leberdextrin* vor-

[1] Wochenschr. Brauerei 15, 254. — [2] Pharm. Zeitg. 43, 519. — [3] Centralbl. Physiol. 12, 505—515.

schlägt. Dasselbe scheidet aus Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul aus und wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt; durch Jodkaliumquecksilber scheint es nicht mit niedergeschlagen zu werden. Die Menge des Leberdextrins in Lebern von Hunden unmittelbar nach deren Tode übersteigt die Menge des Zuckers und kommt ungefähr der Menge des Glycogens gleich. *Kühn.*

R. Hefelmann u. Winny Schmitz-Dumont. Zur Untersuchung stärkereicher Handelsdextrine [1]). — Die bisher üblichen Verfahren bei der Analyse stärkereicher Handelsdextrine werden kurz besprochen und von den Verfassern durch folgendes Verfahren ersetzt: 1. *Bestimmung des Wassers.* 2 g Dextrin werden, in wenig Wasser gelöst, in einer 20 g Sand enthaltenden Schale auf dem Wasserbade erhitzt und vier Stunden bei 105° getrocknet. 2. *Asche.* 5 g werden vorsichtig verascht. 3. *Lösliches und Unlösliches.* 100 ccm einer wässerigen Lösung von 5 g Dextrin in 250 ccm werden mit 7 ccm Aether geschüttelt; von der ausgeschiedenen Stärke wird abfiltrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates nach 1. der Trockenrückstand bestimmt; dieser giebt Dextrin, Zucker und lösliche Salze an; zieht man ihn von der ursprünglichen Trockensubstanz ab, so erhält man das Unlösliche. 4. *Zucker.* Dieser wird in 25 ccm der Aether-Wasserlösung gewichtsanalytisch bestimmt und auf Maltose umgerechnet. 5. *Dextrin.* Dieses wird aus der Differenz der löslichen Bestandtheile und des Zuckers berechnet, eventuell unter Berücksichtigung des Aschengehaltes des löslichen Theiles. Zum Schlufs werden die Analysen von zwei primaweifsen Dextrinen angeführt. *Kühn.*

F. H. Storer. Laboratoriumsnotizen [2]). — *Faules,* im Januar gesammeltes *Birkenholz* enthält weniger *Holzgummi* als das feste Holz einer im Mai gefällten Birke. Ferner führte der Verfasser Bestimmungen des Holzgummis in Erdbeeren, in den Stämmen der Koniferen, sowie in Pfirsichkernen aus und giebt die Analyse einer Aschenprobe von verbrannten Bambuskörben wieder. Betreffs der noch offenen Frage, ob im Stärkekorn Cellulose enthalten sei, spricht Verfasser auf Grund seiner mit der Maisstärke angestellten Versuche die Ansicht aus, dafs die in der Stärke vermuthete Cellulose vielleicht aus einem Gemisch von Xylan und Galactan besteht. *Kühn.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 448—450. — [2]) Bull. of the Bussey Institution 2, 409—421; Ref. Chem. Centr. 69, II, 801; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1530 f.

Karl Dieterich-Helfenberg. Ueber südwestafrikanisches Gummi [Colonialgummisorten aus Angra-Pequena Hinterland][1]. — Verfasser beschreibt drei aus einer Akazienart Angra-Pequenas stammende Gummiproben und kommt nach den angestellten Untersuchungen zu dem Schlufs, dafs sie für medicinische Zwecke zu verwerfen sind, da sie den Anforderungen des D. A. B. III nur zum geringsten Theile entsprechen. Vom chemischen Standpunkte erscheinen sie ebenfalls minderwerthig und nicht gleichwerthig oder identisch mit arabischem oder Senegalgummi; einer technischen Verwendung derselben steht aber nichts entgegen, da sie eine gute Klebekraft besitzen. *Kühn.*

C. Hartwich. Weitere Mittheilungen über das Gummi von Angra-Pequena[2]. — Das vom Verfasser schon früher[3] untersuchte, einer Akazienart Angra-Pequenas entstammende und für industrielle und pharmaceutische Zwecke empfohlene Gummi hat nach Urtheilen anderer Fachgenossen nur minderwerthige Eigenschaften. Dies veranlafste den Verfasser, neuere Proben einer Untersuchung zu unterziehen. Dabei stellte sich heraus, dafs das jetzt vorliegende Gummi hinter dem früher untersuchten in der That an Güte zurücksteht, dafs es sich aber wegen seiner Wasserlöslichkeit und seiner grofsen Viscosität immerhin für technische Zwecke gut eignet, namentlich als Verdickungsmittel für Farben in der Zeugfärberei, und dafs er für diesen Zweck dem viel gebräuchlichen Cordofangummi sogar überlegen ist. *Kühn.*

E. Winterstein. Ueber die aus Chagualgummi entstehenden Glucosen [inactive Galactose und Xylose][4]. — Die bis jetzt untersuchten Gummisorten stammen von dikotylen Pflanzen und bestehen aus Anhydriden von Glucosen (Galactose, Xylose, Arabinose), denen in manchen Fällen andere, noch nicht genau charakterisirte Verbindungen beigemengt sind. Verfasser untersuchte das chilenische, von einer monokotylen *Puya-Art* kommende *Chagualgummi.* Dasselbe löst sich zum Theil in viel kochendem Wasser auf; die Lösung dreht schwach rechts; sie wird durch Alkohol oder Fehling'sche Lösung gefällt, ohne letztere zu reduciren. Bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure wurden 21,25 Proc. *Schleimsäure* und bei der Destillation mit Salzsäure 23,95 Proc. *Furfurol* erhalten, entsprechend 28,47 Proc. Galactose und 45,29 Proc. Pentosen. Bei der Hydrolyse des Gummis durch Kochen mit 4 proc. Schwefelsäure wurden 32 Proc. einer noch

[1] Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 87—92. — [2] Apoth.-Zeitg. 13, 182—183. — [3] Daselbst 12, 624. — [4] Ber. 31, 1571—1573.

nicht näher untersuchten, in Alkohol unlöslichen, schneeweifsen *Verbindung* isolirt. Der in wässerigem Alkohol lösliche Antheil konnte durch Behandlung mit Alkohol von verschiedener Stärke in *Xylose* und nahezu *inactive* (nur schwach rechtsdrehende) *Galactose* geschieden werden. *O. H.*

Emile Bourquelot u. H. Hérissey. Ueber die gelatinöse Substanz (Pectin) der Enzianwurzel [1]). — Zur Darstellung des schon von Poumarède und Figuier [2]) untersuchten *Enzianpectins* empfehlen die Verfasser, die pulverisirte Enzianwurzel zunächst mit kochendem 80 grädigem Alkohol auszuziehen, wodurch fremde Stoffe entfernt werden und die Pectinsubstanz in Folge der Erwärmung wasserlöslich wird, ein Vorgang, welcher der Stärkeverkleisterung zu vergleichen ist. Das wieder getrocknete Pulver wird nach einer der folgenden Methoden extrahirt, die erhaltene Lösung mit 95 proc. Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und im leeren Raume getrocknet. Auf 100 Thle. des ursprünglichen Pulvers erhält man a) durch 24 stündige Maceration mit 10 Thln. kalten Wassers 3,25 Thle., b) durch zweistündiges Kochen am Rückflufskühler 5,8 Thle., c) durch gleich langes Erhitzen im Autoclaven auf 105 bis 110° und Ausfällen der Lösung mit salzsäurehaltigem Alkohol 7,4 Thle., d) durch 24 stündige kalte Maceration mit 2 proc. Schwefelsäure 6,7 Thle., e) durch gleiche Behandlung mit der vorher auf 80° erwärmten verdünnten Säure 11,6 Thle. Pectin. Die Producte der drei ersten Methoden sind gelblich gefärbt, aber in Wasser vollständig löslich; die zwei ersten sind stark, das dritte wenig aschenhaltig. Nach dem vierten und fünften Verfahren erhält man zwar weifse, jedoch in Wasser nur unvollständig lösliche Producte. Alle diese Substanzen geben die charakteristische Pectinreaction; in 1 proc. wässeriger Lösung werden sie durch ein gleiches Volum Pectaselösung (Saft von gelben Rüben) nach 40 Minuten gelatinirt. Mit gekochtem Carottensaft unterbleibt die Reaction. Die 1 proc. Pectinlösung wird ferner alsbald coagulirt durch Barytwasser, Kalkwasser, Bleiacetat, Eisenchlorid, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, aber nicht durch Natriumsulfat. Wenn man sie mit Natronlauge und dann mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich unlösliche *Pectinsäure* aus. Das *Pectin* reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Das im Autoclaven dargestellte Product hatte das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 82,3^0$ und der wasserlösliche Theil des mit verdünnter Säure von 80° bereiteten

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 473—479. — [2]) JB. f. 1847/48, S. 797.

$[\alpha]_D = + 145,3^0$. Das mit Säuren dargestellte Pectin scheint mit stark rechtsdrehenden Kohlenhydraten vermengt zu sein. *O. H.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Ueber die Hydrolyse des Enzianpectins [1]. — Ebenso wie Wohl und Niefsen [2] aus dem Rübenpectin, so erhielten die Verfasser auch aus dem *Enzianpectin* bei der Behandlung mit Salpetersäure *Schleimsäure* und bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure *Arabinose.* Galactose, welche als Muttersubstanz der Schleimsäure vermuthet werden könnte, war nicht nachzuweisen. *O. H.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Ueber die Wirkung der löslichen Fermente auf die Pectinstoffe der Enzianwurzel [3]. — Die *Pectose*, d. h. die pectinerzeugende Substanz der Enzianwurzel, scheint einen wesentlichen Bestandtheil der Zellmembran zu bilden. Sie läfst sich nicht als solche, sondern nur in Form ihres ersten Hydratationsproductes, des Pectins, aus dem Gewebe ausziehen. Statt reiner Pectose wurde daher gepulverte Enzianwurzel zu den Versuchen verwendet. Läfst man das Pulver bei 30° mit Wasser zusammen stehen, welches die löslichen Fermente von *Aspergillus niger* enthält, so kann man nachher aus dem Filtrat mit Alkohol mehr Pectin ausfällen als bei Vergleichsversuchen mit abgekochter Fermentlösung. Somit enthält die Aspergillusflüssigkeit ein Enzym, das Pectose in Pectin überführt. Auf das *Pectin* selbst sind Emulsin, Speichel und Aspergilluswasser ohne Wirkung, während es durch *Diastase* aus ungedörrtem Malze in reducirenden Zucker verwandelt wird. Man mufs also annehmen, dafs in gekeimter Gerste neben Amylase und Trehalase noch ein besonderes, auf das Pectin der Enzianwurzel wirkendes lösliches Ferment enthalten ist. *O. H.*

Cellulose.

C. F. Cross, E. J. Bevan und Claude Smith. Die Kohlenhydrate des Gerstenstrohes [4]. — In Fortsetzung früherer Arbeiten [5] wurde der Einflufs untersucht, den das Abschneiden der Aehren während der Blüthezeit auf den Furfuroidgehalt des Gerstenstrohes ausüben würde. Durch diese Unterdrückung der Samenbildung

---

[1] J. Pharm. Chim. [6] 8, 49—52. — [2] JB. f. 1889, S. 2754. — [3] J. Pharm. Chim. [6] 8, 145—150. — [4] Chem. Soc. J. 73, 459—463; im Auszug Chem. News 77, 197. — [5] JB. f. 1896, S. 183, 1028, 1033; f. 1897, S. 1502 u. 1503.

wird das Reifen der Stengel aufgehalten. Der Gehalt an permanentem Gewebe zur Erntezeit war in den verstümmelten Pflanzen um 8 Proc., der an Cellulose um 10 Proc. hinter demjenigen des normalen Gerstenstrohes zurückgeblieben. Die abnormen Stengel unterlagen in höherem Maſse als die normalen der Hydrolyse durch Alkalien oder Säuren, und die Producte letzterer Reaction wurden bei den abnormen Stengeln in gröſserem Betrage von Hefe vergohren als bei normalem Stroh. Auf das Verhältniſs der *Furfuroide* zu den gesammten Kohlenhydraten erwies sich die Verstümmelung aber ohne Einfluſs. Im Zusammenhang mit den früheren Untersuchungen ist sonach festgestellt, daſs dieses Verhältniſs unter den verschiedensten natürlichen und künstlichen Bedingungen constant ist. Daraus kann man schlieſsen, daſs die Furfuroide direct durch Assimilation entstehen und nicht secundär aus den Hexosen durch Oxydation gebildet werden. Während des Reifens erleiden indessen die Furfurol erzeugenden Kohlenhydrate eine constitutionelle Veränderung; aus Furfuroiden, welche nach der Hydrolyse mit Säuren durch Hefe vergohren werden, gehen sie in unvergährbare Pentosen oder Pentosane über.

O. H.

R. Warington, Manning Prentice und C. F. Cross. Die Kohlenhydrate des Getreidestrohes [1]). — In diesem Berichte an die British Association wird hauptsächlich hervorgehoben, daſs die Furfuroide (Furfurol erzeugenden Bestandtheile) nicht ausschlieſslich Pentosane sind, was nunmehr auch Tollens [2]) zugiebt [3]). *O. H.*

B. Tollens. Ueber die Kohlenhydrate des Malzes und der Gerste, mit besonderer Berücksichtigung der Pentosane, sowie über das Verhalten derselben bei der Malzbereitung, beim Maischprocefs und bei der Gährung [4]). — In der Gerste und im Malze sind neben wasserlöslichen Körpern und solchen, welche erst durch den Brauproceſs löslich gemacht werden und zusammen den sogenannten Extract ausmachen, auch noch unlösliche Stoffe vorhanden, welche man als Zellstoff bezeichnet. Von den in der Gerste enthaltenen *wasserlöslichen* Kohlenhydraten sind zu erwähnen Rohrzucker, Raffinose, Maltose, Galactose, d-Glucose, d-Fructose und dextrinähnliche Substanzen, z. B. Amylane. Malz enthält die gleichen Stoffe mit Ausnahme der Raffinose, aber in

[1]) Chem. News 78, 164—165. — [2]) Vgl. das folgende Referat. — [3]) Vgl. Cross etc., vorstehendes Referat. — [4]) Zeitschr. ges. Brauw. 21, 555—557, 570—572, 585—587.

veränderter Menge, da dessen Zuckergehalt ein höherer ist; aufserdem finden sich im Malze noch amorphe Umwandlungsproducte der Stärke, z. B. Amylodextrin und andere Dextrine. Von *wasserunlöslichen* Kohlenhydraten ist die Cellulose zu erwähnen, sowie die alkalilöslichen Hemicellulosen, zu welchen die Hexosane und zum Theil auch die Pentosane gehören. Die *Pentosane* liefern bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol; ihre Formel ist um die Elemente des Wassers kleiner wie die aus ihnen durch Hydrolyse entstehenden Pentosen Arabinose und Xylose. Die Menge der Pentosane ist in der Gerste und im Malz annähernd die gleiche; jedenfalls tritt bei der Keimung keine Verminderung der Pentosane ein, da der Gehalt derselben im Malz (etwa 11 Proc.) sogar höher wie in der Gerste (etwa 10 Proc.) ist. Entweder sind also die Pentosane an der Athmung während der Malzbereitung überhaupt nicht betheiligt, oder sie werden aus Stärke und Zucker neu gebildet, in gleichem Mafse, wie die anfangs vorhandenen verathmet werden, so dafs ein gewisser Gleichgewichtszustand herrscht. Die Hauptmenge der Pentosane des Malzes verbleibt in den Trebern, während in die Würze nur ein Viertel bis ein Drittel der Pentosane übergeht. Ihr Gehalt im Bier ist aber noch geringer und entspricht bei Weitem nicht demjenigen der Würze. Dies erklärt sich aus der Thatsache, dafs die Pentosane bei der Gährung mit gewöhnlicher Bierhefe, wenn nicht vollständig, so doch in erheblicher Menge zersetzt werden; hierbei ist zu erwähnen, dafs rein gezüchtete Bierhefe, sowie solche von Prof. Hansen in Kopenhagen, diese Zersetzung in geringerem Mafse bewirkt, wie gewöhnliche Bierhefe. Die Zersetzungsproducte enthalten aber nur wenig Alkohol, dafür aber organische Säuren in erheblicher Menge, namentlich Essigsäure und Milchsäure. *Kühn.*

Massimo Samoggia. Untersuchungen über den Hanf[1]). — Die Düngung des Hanfes mit *Chloriden* (zu den Versuchen wurde Chlorkalium benutzt) befördert nach dem Verfasser die Bildung der Fasern. — Durch Maceration der Hanfstengel in stehendem Wasser wird der *Pentosan*gehalt derselben nicht herabgedrückt. Nach der Maceration finden sich die Pentosane zum kleinen Theile in den abgezogenen Fasern, zum weitaus gröfsten Theile in den Stengeln. *O. H.*

W. L. A. Warnier. Ueber die Bestimmung der Pentosane[2]). — Gelegentlich einer Untersuchung verschiedener Kaffeesorten

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 417—448. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 377—383.

wurde Verfasser auf die Prüfung der Methoden zur Bestimmung der *Pentosane* geführt. Gegenüber den von Tollens und seinen Schülern [1]) angewendeten Methoden der Furfurolbestimmung mit Phenylhydrazin giebt er der von Councler [2]) vorgeschlagenen Phloroglucinmethode den Vorzug. Damit wurden in nachstehenden Materialien die beigesetzten Pentosanprocente (Pentosan = Furfurol × 1,84) gefunden:

1. Rohrzucker des Handels	0,472
2. „ gereinigt	0,175
3. „ „	0,444
4. Glucose, käuflich	0,759
5. „ gereinigt	0,438
6. „ „	0,425
7. Fructose, käuflich	0,614
8. „ einmal gerein.	0,423
9. „ zweimal gerein.	0,362
10. „ „ „	0,347
11. Dextrin, käuflich	2,21
12. „ „	6,06
13. Traganthgummi	34,33
14. „	35,42
15. Cacaobohnen	2,49
16. Cacaopulver	2,68
17. Java-Thee	2,98
18. Arabischer Kaffee	4,56
19. Kaffee von Liberia	4,52
20. Arabischer Kaffee, geröstet	2,97
21. Kaffee von Liberia, geröstet	2,36

Die Bildung von Furfurol aus den Hexosen und Hexosanen (Nr. 1 bis 12) kann entweder in einer beginnenden Verkohlung beim Kochen, oder in kleinen, durch Behandlung mit Alkohol nicht ganz zu entfernenden Verunreinigungen ihren Grund haben. Diese Unsicherheit bildet einen der gegenwärtig üblichen Pentosanbestimmungsmethode anhaftenden Fehler. *O. H.*

W. Hoffmeister. Die quantitative Trennung von Hemicellulose, Cellulose und Lignin und das Vorkommen der Pentosane in diesen [3]). — In ihren Grundzügen ist die Trennungsmethode schon im vorigen Jahre [4]) mitgetheilt worden. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. Das nach der Erschöpfung mit Schweizer's Reagens zurückbleibende *Lignin* wird durch tagelange Behandlung mit Ammoniak in einem Extractionsapparat von incrustirenden Stoffen befreit. Dabei mufs der Inhalt der Extractionsbirne von Zeit zu Zeit wieder mit Kupferoxyd-Ammoniak ausgezogen werden; sonst hört die Wirkung des Ammoniaks auf. Was sich in Ammoniak nicht löst, wird zuletzt mit Natronlauge steigender Concentration gekocht und dadurch (hauptsächlich in Form von Humussäure) in Lösung ge-

[1]) JB. f. 1890, S. 2500; f. 1891, S. 2528—2531; f. 1892, S. 2578. — [2]) JB. f. 1894, S. 2668. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 50, 347—362. — [4]) JB. f. 1897, S. 1500.

bracht. Bei Anwendung nicht zu grofser Mengen Substanz ist nach des Verfassers Angabe die Erledigung sämmtlicher Bestimmungen „in einigen Wochen" ausführbar. Nach dieser Methode wurden aus getrockneten Schalen von Sonnenblumen erhalten 2,78 Proc. in 5 proc. Natronlauge lösliche *Hemicellulose* (wovon wieder 81,4 Proc. aus Pentosanen bestanden), 6,7 Proc. *Cellulose*, in Schweizer's Reagens löslich (darin 54,5 Proc. Pentosane) und 56,7 Proc. Lignin, das durch die beschriebene Ammoniakbehandlung sich in 48,74 Proc. *Pentosane* und *Hexosane*, sowie 51,26 Proc. incrustirende Substanz und Aschenbestandtheile zerlegen liefs. Ferner werden Pentosanbestimmungen in den einzelnen, von verschieden starker Natronlauge aufgelösten Theilen des Fichtenholzgummis, in der Hemicellulose aus Guajakholz, Kork, Kuhkoth und Pferdekoth mitgetheilt. Durch besondere Versuche wurde ermittelt, dafs die *Lignincellulose*, und zwar sowohl der in 5 proc. Natronlauge lösliche, wie der darin unlösliche Theil derselben, durch lang (10 bis 42 Tage) fortgesetzte Behandlung mit Ammoniak allmählich in löslichere Formen und zuletzt in Lösung übergeht. Ebenso geht die anfangs in Natronlauge unlösliche *Cellulose* durch wiederholtes Auflösen in Kupferoxyd-Ammoniak und Abscheiden daraus immer mehr in natronlösliche Form über. Zum Schlusse wird eine Untersuchung über den Gehalt des *Klees* während des ersten und zweiten Vegetationsjahres an Cellulose und Lignin mitgetheilt. *O. H.*

A. Stift. Ueber die Rolle der Pentosane in der Rohrzuckerfabrikation. [Vorläufige Mittheilung] [1]). — Frühere Untersuchungen hatten zu der Meinung Veranlassung gegeben, dafs die *Pentosane* bei der Reinigung des Rübensaftes zum gröfsten Theile aus demselben verschwinden, ob durch Zersetzung oder durch Bildung unlöslicher Kalkverbindungen, blieb noch unentschieden. Neue Untersuchungen haben nun ergeben, dafs die Schlammproben nur ganz geringe Mengen von Pentosanen enthalten; auch eine Zersetzung der Pentosane kann nicht stattgefunden haben, da sonst die Schlammprobe der ersten Saturation eine gröfsere Menge dieser Körper hätte enthalten müssen. Diese auffällige Erscheinung findet ihre Erklärung durch die Thatsache, dafs die Pentosane wegen ihres geringen Diffusionsvermögens in den Saft fast gar nicht hineingelangen, sondern der Hauptmenge nach in den ausgelaugten Schnitten zurückbleiben. *Kühn.*

---

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 26, 1018—1019; Ref. Chem. Centr. 69, I, 354—355.

K. Komers und A. Stift. Ueber die Rolle der Pentosane in der Rohzuckerfabrikation. [Ein Beitrag zur Kenntnifs der organischen Nichtzuckerstoffe][1]. — Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen[2] hat Verfasser gefunden, dafs bei der Säftereinigung die *Pentosane* zum gröfsten Theile aus den Säften entfernt werden und dafs die in den Säften zurückgebliebenen Pentosane auf der Verdampfstation keine Zersetzungen erleiden. Beim Ausschleudern in der Centrifuge bleibt der gröfste Theil der Pentosane im Rohzucker zurück. Demnach besteht der organische Nichtzucker zum gröfsten Theil aus Pentosanen. *Kühn.*

A. Stift. Bemerkungen über die Phloroglucinmethode zur Bestimmung der Pentosane[3]. — Bei der Bestimmung der *Pentosane* ist auf die Reinheit des zu verwendenden Phloroglucins grofses Gewicht zu legen und das darin vorhandene Diresorcin, von welchem selbst die reinsten Phloroglucine des Handels nicht frei sind, vorher zu entfernen. Dies gelingt leicht durch Aethyläther, welcher nur Phloroglucin aufnimmt. Bei der Untersuchung von Rübenschnitten verwendet Verfasser ein mit Diresorcin verunreinigtes Phloroglucin, da die Reaction zwischen Furfurol und und Phloroglucin so rasch erfolgt, dafs das weit träger reagirende Disresorcin sich nicht mehr an der Condensation betheiligen kann. *Kühn.*

R. D. Bailey in Gloucester und L. P. Ford in London. Verfahren zur Herstellung von gährungsfähiger Furfuroidzuckerlösung aus Brennerei- und Brauereitrebern oder Hülsen von Cerealien. [D. R.-P. Nr. 97238][4]. — Die Materialien werden in üblicher Weise von Stärke befreit und sodann in offenen Gefäfsen unter Druck der Behandlung mit einer Lösung von Säure unterworfen, wobei die Cellulose in gährungsfähigen *Furfuroidzucker* umgewandelt wird. *Sd.*

H. Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose. [D. R.-P. Nr. 98642][5]. — Man läfst eine bei niedriger Temperatur hergestellte Lösung von *Cellulose* in Kupferoxydammoniak aus feinen Oeffnungen in eine diese Lösung zersetzende Flüssigkeit, z. B. Essigsäure, austreten und haspelt die Fäden der *künstlichen Seide* innerhalb der Zersetzungsflüssigkeit auf. *Sd.*

---

[1] Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 27, 6—19; Ref. Chem. Centr. 69, I, 911. — [2] Vgl. JB. f. 1897, S. 1531. — [3] Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 27, 19—27; Ref. Chem. Centr. 69, I, 907. — [4] Patentbl. 19, 419. — [5] Daselbst, S. 609.

Léo Vignon. Ueber die Oxycellulose [1]). — Darüber wurde nach einer anderen Quelle im vorigen Jahre berichtet [2]). *O. H.*

August Harpf. Die Verwerthung der Sulfitstoffabfalllauge [3]). — Hierüber wurde auf dem dritten internationalen Congresse für angewandte Chemie verhandelt. Aus dem vorliegenden ausführlichen Bericht können unter Verweisung der Interessenten auf das Original hier nur die hauptsächlichsten Resultate Aufnahme finden. 1. Der Kaligehalt der *Sulfitlauge* ist viel zu gering, als dafs man an die wiederholt vorgeschlagene Verwendung derselben als Kalidünger denken könnte. 2. Wegen der Geringfügigkeit des Dextrosegehaltes lohnt sich die Alkoholgewinnung nicht. 3. Auch Vanillin ist in der Lauge für eine gewinnbringende Abscheidung zu wenig enthalten. 4. Unverbrauchte schweflige Säure wird aus den fertigen Kochern „abgeblasen" und wieder verwendet [4]); in der Ablauge ist nur noch wenig davon vorhanden und ihre Rückgewinnung nicht lohnend. 5. Die versuchte Verwerthung der Abfalllauge als Gerbmaterial [5]) hat sich nicht bewährt. 6. Zum Leimen [5]) von feinem Papier ist sie zu dunkel und für gröberes wegen des nothwendigen Zusatzes anderer leimgebender Stoffe zu theuer. 7. Die weitaus gröfste Menge des Schwefels ist in der Sulfitlauge als *ligninsulfosaures Calcium* [6]) enthalten. Dieses kann aus der Lauge unrein durch Eindampfen, reiner durch Fällen mit Alkohol oder durch Aussalzen gewonnen werden. In dem Calcium-, sowie dem daraus bereiteten Baryumsalz werden die Metalle durch die üblichen Fällungsmittel nicht direct gefällt. Die freie *Ligninsulfosäure* löst sich in Wasser und Alkohol und wird aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. Seidel stellte resultatlose Versuche an, aus dem ligninsulfosauren Calcium den Schwefel in verwerthbarer Form abzuscheiden. Mit Salpetersäure giebt der Trockenrückstand der Lauge eine gelbe, stickstoffhaltige Substanz, aber keinen Sprengstoff, woraus Seidel schliefst, dafs Lignin kein wirkliches Kohlenhydrat sei. Der Trockenrückstand ist aber ein kräftiges Reductionsmittel; ein Gemenge von Sulfitlauge und Natronlauge reducirt in der Wärme Indigoblau zu Indigweifs und kann zu Küpenfärbungen benutzt

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 790—793. — [2]) JB. f. 1897, S. 1506. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 875—881, 925—931, 1169—1170; vgl. auch Heinrich Seidel, daselbst, S. 1054. — [4]) Dürr, JB. f. 1894, S. 1135. — [5]) A. Mitcherlich, JB. f. 1893, S. 890; f. 1894, S. 1136; Jürgensen u. A., JB. f. 1894, S. 1135. — [6]) Streeb, JB. f. 1893, S. 889; Klason, JB. f. 1897, S. 1508; vgl. auch Ahrens, JB. f. 1895, S. 1355.

werden. Technische Bedeutung scheint dem Verfahren freilich nicht zuzukommen. Dagegen bewährt sich ein von Seidel aus der Ablauge unter dem Namen *Lignorosin* dargestelltes Product als Beizmittel für Schafwolle. 8. Auf solche Weise kann allerdings nur ein kleiner Theil der Sulfitlauge nützlich verwendet werden. Diejenigen Fabriken, welche zur Vernichtung ihrer Ablauge gezwungen werden, dampfen sie am besten nach Dorenfeldt's Verfahren zur Trockne ein und verwenden den Rückstand als Brennmaterial. 9. Müllner empfiehlt ein von ihm erfundenes, zunächt für die Natron- und Sulfatzellstoffindustrie bestimmtes Verfahren, wonach mit der Aufarbeitung der Abwässer die Gewinnung reiner Thonerde verbunden wird. Diese Ablaugen enthalten Aetznatron, kohlensaures, schwefelsaures und organischsaures Natrium, sowie Schwefelnatrium. Beim Eindampfen und Calciniren bleiben nur Natriumcarbonat und -sulfid zurück. Setzt man während des Eindampfens *Bauxit* und eine dem Schwefelgehalt entsprechende Menge gebrannten oder kohlensauren Kalk hinzu, so entstehen beim Calciniren Natriumaluminat und Schwefelcalcium. Durch Auslaugen erhält man eine Lösung von reinem Natriumaluminat, während unlösliches Schwefelcalcium und aus dem Eisengehalt des Bauxits entstandenes Schwefeleisen zurückbleiben. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung erhält man auf bekannte Weise Soda und Thonerdehydrat. Die Sodalösung wird durch Behandlung mit Kalk wieder in die ursprüngliche Kochflüssigkeit zurückverwandelt; der Kalkofen liefert auch die zum Betrieb nöthige Kohlensäure. Die 8 bis 10 Proc. Natriumsalze, welche in den Cellulosewaschapparaten verloren gehen, werden durch entsprechenden Zusatz von Soda, Natriumsulfat oder -bisulfat ersetzt, welche man am besten mit dem Bauxit und Kalk in die Calcinirpfannen giebt, so dafs sie erst in Natriumaluminat übergehen, und die Kochflüssigkeit stets reine Natronlauge bleibt. Soll das Verfahren in der Sulfitcelluloseindustrie angewandt werden, so mufs man mit Natriumbisulfit statt mit Calciumbisulfit kochen und zur Zerlegung des Natriumaluminats Schwefeldioxyd verwenden. Das ausfallende reine Aluminiumhydroxyd kann entweder an Aluminiumwerke abgesetzt oder in Aluminiumsulfat übergeführt werden. Der gesammte Schwefel sammelt sich als Schwefelcalcium an und kann daraus nach bekannten Methoden regenerirt werden. 10. Die betreffende Section des internationalen Congresses spricht sich in einer Resolution dahin aus, dafs weder über die Schädlichkeit der Abwässer der Cellulosefabriken, noch über die Verwerthung derselben genügende Erfahrungen vorliegen. *O. H.*

H. Seidel in Wien. Verfahren zum Beizen von Faserstoffen unter Beihülfe von Sulfitzellstoffablauge oder dem daraus abgeschiedenen, schwefelhaltigen, organischen Körper. [D. R.-P. Nr. 99682][1]). — Man ersetzt in dem üblichen Beizverfahren die Weinsteinpräparate oder die Milchsäure durch einen schwefelhaltigen, organischen Körper, welcher aus *Sulfitlauge* durch Aussalzen oder durch Fällung mit Alkohol oder concentrirter Salzsäure oder durch Fällen mit Bleiessig und Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelsäure gewonnen werden kann. *Sd.*

F. Müllner in Esterháza, Com. Oedenburg, Ungarn. Verfahren zur Regenerirung der Alkalien aus den Ablaugen der Sulfit- und Sulfatzellstofffabrikation mittelst Thonerde. [D. R.-P. Nr. 96467][2]). — Die eingedickte Ablauge wird mit Thonerde und mit einer dem Schwefelgehalt der Lauge entsprechenden Menge Kalk versetzt und calcinirt. Beim Auslaugen erhält man Alkalialuminat, welches wieder durch Kohlensäure oder schweflige Säure zerlegt werden kann. *Sd.*

C. Goldschmidt in Frankfurt a. M. Verfahren zur Abscheidung der organischen Körper aus der Sulfitablauge. [D. R.-P. Nr. 97935][3]). — Da die meisten in der *Sulfitablauge* enthaltenen organischen Körper hydroxylirte Substanzen sind, kann man dieselben leicht mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann in die als Nähr- oder Futtermittel verwendbaren Benzoylverbindungen überführen. *Sd.*

J. König. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in den Futter- und Nahrungsmitteln[4]). — Bei Befolgung des üblichen Henneberg'schen Verfahrens zur Bestimmung der *Rohfaser* bleiben in verschiedenen Fällen verschieden grofse Mengen von Pentosanen ungelöst zurück. Wenn daher die Pentosane besonders bestimmt werden, gelangen sie doppelt zum Ausdruck; aufserdem sind die Rohfaserwerthe, da sie bald mehr, bald weniger grofse Mengen von Pentosanen einschliefsen, nicht vergleichbar. Eine möglichst pentosanfreie Rohfaser kann dadurch erhalten werden, dafs die zu untersuchende lufttrockene Substanz mit schwefelsäurehaltigem Glycerin (3 g Substanz, 200 ccm Glycerin vom spec. Gew. 1,230 und 20 g concentrirter Schwefelsäure) im Dampftopf eine Stunde lang bei 3 Atm. Druck (137°) erhitzt wird. Das Gemisch wird dann mit Wasser verdünnt und durch ein Asbestfilter filtrirt. Der Rückstand wird, wie bei der Roh-

[1]) Patentbl. 19, 869. — [2]) Daselbst, S. 265. — [3]) Daselbst, S. 477. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 3—16.

faserbestimmung üblich, weiter behandelt. Eine weitere Modification der Methode für diejenigen Fälle, wo ein Dampftopf nicht zur Verfügung steht oder nur eine einzelne Bestimmung auszuführen ist, findet sich in der Abhandlung gleichfalls ausführlich beschrieben. Während nach dem alten Henneberg'schen Verfahren bis zu 40,73 Proc. der Pentosane bei den Versuchen ungelöst zurückblieben, betrug nach dem neuen Verfahren der Procentsatz nur bis zu 6,62 Proc. Diese Mengen etwa durch längeres oder höheres Erhitzen noch zu vermindern, empfiehlt sich nicht, weil dann die Gefahr vorliegt, dafs Cellulose in Lösung geht. *Smdt.*

Aron Hamburger. Einige Neuerungen in der Textilindustrie[1]. — 1. Aus der schon im Jahre 1844 von John Mercer[2]) erfundenen Behandlung von vegetabilischen Fasern mit Kali- oder Natronlauge (*Mercerisiren*) entwickelten sich in neuerer Zeit die in der Abhandlung eingehend beschriebenen Methoden, Baumwolle oder Leinwand mit Seidenglanz zu versehen. — 2. Nach einem Verfahren der Höchster Farbwerke kann man durch Aufdrucken einer Schutzmasse auf die Gewebe und nachfolgende Mercerisation Damastglanz hervorbringen. — 3. Wollgarn erhält Seidenglanz durch vorsichtige Behandlung mit Chlorwasser (Chlorkalk und Salzsäure) oder Bromwasser[3]). — 4. Bezüglich der Fabrikation *künstlicher Seide* nach Lehner oder de Chardonnet kann auf frühere Berichte verwiesen werden[4]). — 5. Die Eigenschaft des *Formalins*, Gelatine unlöslich zu machen, benutzt man nach einem der Fabrikation künstlicher Seide ähnlichen Verfahren zur Herstellung einer Gewebefaser aus Gelatine; ferner zum Steifen und Wasserdichtmachen von Zeugen. In Lyon verwendet man Formaldehyd bei der Fabrikation von weicher Seide zum Fixiren des Sericins, das bei Kettenseide weggekocht wird. *O. H.*

Ch. Gafsmann. Die Mercerisation der Pflanzenfasern[5]). — Ein lesenswerther Aufsatz über die Geschichte der Mercerisation. An der Hand der Patentliteratur werden die verschiedenen Verfahrungsweisen besprochen, auch diejenigen, welche den erwähnten Zweck durch andere chemische oder mechanische Mittel erreichen wollen. Endlich werden auch die Bestrebungen, Wolle durch Behandlung mit Chlor[6]) oder Brom seidenglänzend zu machen, gewürdigt. *O. H.*

---

[1]) J. Frankl. Inst. 145, 453—466. — [2]) JB. f. 1851, S. 747. — [3]) Vgl. JB. f. 1896, S. 1982; f. 1897, S. 2821. — [4]) JB. f. 1895, S. 1361; f. 1896, S. 1031; f. 1897, S. 1510. — [5]) Monit. scientif. [4] 12, I, 111—116. — [6]) Vgl. vorstehendes Referat.

A. Buntrock. Neuere Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle und die Mercerisation der Baumwolle [1]). — Die schon von Mercer im Jahre 1844 beobachtete Einschrumpfung, welche Baumwolle unter dem Einflusse der Natronlauge erleidet, beträgt nach den quantitativen Versuchen des Verfassers (mit Natronlauge von 30° Bé. angestellt) während der Einwirkung von einer Minute 23,6 Proc., von zwei Minuten 26 Proc., von 18 Minuten 28,25 Proc. und von 33 Minten 29 Proc. der ursprünglichen Länge eines Baumwollstranges. Eine weitere Zusammenziehung findet selbst bei elfstündiger Einwirkung der Lauge nicht statt. Wird der Einfluſs der Natronlauge nur auf bestimmte Theile eines Baumwollgewebes beschränkt, so entsteht durch deren Zusammenziehung eine Kräuselung der nicht benetzten Stellen des Gewebes (Herstellung gemusterter Stoffe, sogenannter Crepons). Durch die *Mercerisation* erfährt die Baumwolle eine Erhöhung ihres Gewichtes (sie bindet 1 Mol. Wasser unter Bildung von $C_{12}H_{20}O_{10}.H_2O$), ferner eine Steigerung ihrer Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, namentlich aber eine erhebliche Vergröſserung (68 Proc.) ihrer Zerreiſsfestigkeit. Wird die Baumwolle bei der Mercerisation aufgespannt, so daſs eine Zusammenziehung nicht stattfinden kann, so beträgt die Vergröſserung ihrer Zerreiſsfestigkeit gegenüber der nicht mercerisirten Baumwolle nur 35 Proc.; hierbei nimmt sie aber, und das ist das wichtigste Resultat, einen *seidenartigen* Glanz an, welcher auch beim Waschen mit Wasser nicht verschwindet (D. R.-P. Nr. 85564 von Thomas und Prevost). Solch seidenartiger Glanz läſst sich der Baumwolle auch auf rein mechanischem Wege ertheilen, wenn sie zwischen Walzen, in sogenannten Calandern, einem starken Drucke ausgesetzt wird. Der Lüster derartig behandelter Zeuge kommt demjenigen echter Seidengewebe vollkommen gleich. — Wird frisch mercerisirte, noch Alkali enthaltende Baumwolle mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, so verwandelt sie sich nach Cross, Bevan und Beadle in eine wasserlösliche Masse, die sogenannte *Viscose*, wahrscheinlich das Natriumsalz einer *Cellulosethiosulfocarbonsäure*, aus welcher sich die Cellulose leicht regeneriren läſst; letztere hat aber jetzt eine hornartige, dem Celluloid ähnliche Beschaffenheit und ist durch die Möglichkeit ihrer Bearbeitung auf der Drehbank der mannigfachsten Anwendung fähig. *Kühn.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Neuerung beim Mercerisiren von Baumwollgarnen

[1]) Färberzeit. 9, 107—109, 120—123.

mit alkalischen Laugen. [D. R.-P. Nr. 98601][1]. — Setzt man der zum *Mercerisiren* dienenden Aetznatronlauge lösliche Alkalisilicate (Wasserglas) zu, so wird das Einlaufen der Faser verhindert, ohne dafs die Mercerisation geschwächt wird. Es ist daher in den meisten Fällen eine besondere Spannung der Faser überflüssig. *Sd.*

P. Jenny in Novara, Italien. Verfahren zur Erzeugung seidenartigen Glanzes auf Baumwolle mittelst Nitrocelluloselösung. [D. R.-P. Nr. 98602][2]. — Man bereitet eine Nitrocelluloselösung durch Tränken von Nitrocellulose mit Alkohol und Auflösen in Aetzalkalien (Natronlauge von 5 bis 10° Bé.) oder Schwefelalkalien (in der Stärke von 3 bis 5 Proc.). Man tränkt mit dieser Lösung das Baumwollgarn, prefst es aus und zieht es durch verdünnte Schwefelsäure. *Sd.*

Scheurer, Lauth u. Co. in Thann i. Elsafs. Verfahren, Geweben das Aussehen eines durchwirkten Stoffes zu verleihen. [D. R.-P. Nr. 95900][3]. — Man schlägt auf Geweben durch Bedrucken weifse, wolframsaure oder molybdänsaure Erdalkalisalze (Baryumsalze) nieder. Dadurch gewinnt das Gewebe das Aussehen eines durchwirkten Gewebes. *Sd.*

A. Krefting in Christiania. Verfahren zur Herstellung der technisch wichtigen organischen Stoffe der Tangarten. [D. R.-P. Nr. 95185][4]. — Man behandelt *Tang* mit verdünnter 1- bis 5proc. Salz- oder Schwefelsäure, wodurch der Kalk mit allen in Wasser löslichen Salzen und organischen Stoffen in Lösung geht. Der gewaschene Rückstand kann direct oder auf Zusatz von Alkalien als Waschmittel, als Bindemittel in der Papierfabrikation oder zu Appreturzwecken benutzt werden. *Sd.*

W. Warburton in Stockport, England. Verfahren zur Aufbereitung von Nesselfasern. [D. R.-P. Nr. 96542][5]. — Bei dem bekannnten Aufschliefsen der *Nesselfasern* mit Seife, Soda und Petroleum sollen Kohlensäure entwickelnde Carbonate zugesetzt werden. Die Behandlung mufs dann unter Druck und entsprechend höherer Temperatur geschehen. *Sd.*

H. W. Langbeck in Lougton, Essex, England. Verfahren zur Herstellung künstlicher Rofshaare. [D. R.-P. Nr. 96541][6]. — Cocosnufs- oder Agavefasern werden mit schwachen, wässerigen Alkalilösungen erhitzt, dann ausgewaschen, gefärbt und getrocknet und mit einer Lösung eines Harzes in Spiritus behandelt. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 19, 673. — [2]) Daselbst, S. 641. — [3]) Daselbst, S. 124. — [4]) Daselbst, S. 26. — [5]) Daselbst, S. 309. — [6]) Daselbst, S. 309.

Industrie für Carl Geige's gesetzlich geschützte Torffabrikate, G. m. b. H., in Liquidation in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung reiner Fasern aus Torf. [D. R.-P. Nr. 96540][1]). — Rohe Torffasern werden mit Alkalien ausgelaugt, getrocknet, zerfasert, in einem Säurebad, dann in einem Gährungsbad behandelt, hierauf gewaschen, entfettet, wieder gewaschen, mit verdünnten Säuren oder Alkalien ausgekocht, abermals gewaschen und endlich eventuell gebleicht. *Sd.*

Arnold Piutti. Ueber eine Farbenreaction des Holzes[2]). — Das *Hydrochlorid des o-Bromphenäthidins* $(1) C_2H_5O . C_6H_3 . Br (2) . NH_3Cl (4)$ färbt das Holz stark *gelb*, während es auf Cellulose, auf die gewöhnlichen Gewebestoffe (Leinwand, Seide, Wolle, Baumwolle), auf Chitin und Keratin nicht einwirkt. Die Färbung kann zum Nachweis von *Holzstoff* in Papier dienen. Dieser giebt die Reaction noch gleich stark, nachdem er mit verschiedenen Lösungsmitteln erschöpft ist, obwohl zwar die ersten, aber nicht mehr die letzten Auszüge sich mit dem Reagens ebenfalls gelb färben. Die erwähnte Farbenreaction scheint allen Amidophenolen gemeinsam zu sein; sie wurde mit den Chlorhydraten von *o-Bromanisidin*, *o- und p-Amidophenol*, *p-Anisidin* und *p-Phenäthidin*, ferner von *m- und p-Phenylamidophenol*, sowie auch mit anderen Salzen dieser Basen erhalten. Da die Amidophenole sich mit verschiedenen Aldehyden gelb färben, vermuthet Verfasser die Gegenwart von Aldehydgruppen im Holzstoff. *O. H.*

C. Hoitsema. Höhere Cellulosenitrate?[3]). — Mit dem Nitrirungsgrade wächst sowohl die Gasmenge wie die Wärmemenge, welche bei der Zersetzung der *Schiefsbaumwolle* entstehen. Die Darstellung möglichst hoch nitrirter Cellulose ist daher von grofser praktischer Bedeutung. Für ein Trinitrat $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ berechnen sich 14,14 Proc. Stickstoff, die in der Praxis aber kaum erreicht werden. In Frankreich nimmt man nach Vieille's[4]) Bestimmungen das erreichbare Maximum zu 13,5 Proc. an, entsprechend der Formel $C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$. Verfasser suchte nun eine Torpedo-Schiefswolle von 12,5 Proc. Stickstoffgehalt unter Benutzung von Schwefeltrioxyd oder Phosphorpentoxyd als Entwässerungsmittel der Salpetersäure, sowie unter Anwendung von krystallisirtem Stickstoffpentoxyd höher zu nitriren. Er kam aber in keinem Falle über 14,0 Proc. Stickstoff hinaus; insbesondere gelang auch

[1]) Patentbl. 19, 309. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, II, 168—170. — [3]) Zeitschrift angew. Chem. 1898, S. 173—174. — [4]) JB. f. 1882, S. 1127; vgl. Eder, JB. f. 1879, S. 834.

bei der gleichzeitigen Anwendung von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid die Darstellung des von Warren[1]) angeblich erhaltenen Tetranitrates nicht. Wenn Verfasser schliefst: „Die Auffindung höherer Nitrate bleibt also noch der Zukunft vorbehalten", so möchte der Referent seinem Zweifel an der zukünftigen Erfüllung dieser Hoffnung Ausdruck geben. Liefert doch gerade die vorliegende Arbeit einen weiteren Beleg für die schon anderweitig genügend gestützte Annahme, dafs das Cellulosemolekül $C_6H_{10}O_5$ nicht mehr als *drei* Hydroxyle enthält[2]). *O. H.*

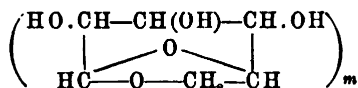
Léo Vignon. Nitrirung der Cellulose und ihrer Hydro- und Oxyderivate[3]). — Verfasser hat Baumwollcellulose, sowie die daraus dargestellte Hydro- und Oxycellulose möglichst stark nitrirt. Die aufgenommene Salpetersäuremenge war bei allen drei Verbindungen ziemlich gleich und entsprach ungefähr $11\,NO_2$ auf 24 C, also nicht ganz der Zusammensetzung des Trinitrates, woraus gefolgert wird, dafs die Cellulose bei ihrem Uebergang in die beiden anderen Verbindungen „keine sehr beträchtlichen Veränderungen in der Elementarstructur ihres anfänglichen chemischen Typus erfahren hat". Während die Nitrocellulose haltbar ist, zersetzen sich die beiden anderen Verbindungen beim Aufbewahren. Auf alkalische Kupferlösung wirken *Nitrocellulose* und *Nitrohydrocellulose* erst beim Kochen, *Nitrooxycellulose* schon vorher und stärker reducirend ein. In Kalilauge löst sich die letzte Verbindung weit schneller als die beiden vorausgehenden und unter Bräunung auf. Bei der Destillation mit Salzsäure geben nitrirte Cellulose und Hydrocellulose sehr wenig, nitrirte Oxycellulose erheblich mehr Furfurol. *O. H.*

Léo Vignon. Wirkung des Kalis auf die Nitrooxycellulose[4]). — Möglichst stark nitrirte Oxycellulose wurde in kalter Kalilauge aufgelöst, wobei die Temperatur von selbst stieg. Die braune Lösung wurde bei 0° mit Essigsäure neutralisirt, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt; es entwichen gasförmige Oxyde des Stickstoffs, und Schwefel schied sich aus. Nachdem das gelöste Gas ausgetrieben war, wurde das Filtrat eine halbe Stunde lang mit Phenylhydrazin und Essigsäure erwärmt. Ein hellgelber Niederschlag setzte sich ab, der von einem braunen Harze durch Waschen mit kaltem Benzol befreit und aus kochendem Toluol umkrystallisirt wurde. Das so erhaltene *Osazon der Oxybrenztraubensäure*[5])

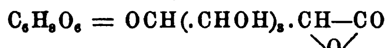
---

[1]) JB. f. 1896, S. 1031. — [2]) Das sogenannte Cellulosetetracetat, JB. f. 1896, S. 1030, leitet sich von einem Cellulosehydrat ab. — [3]) Compt. rend. 126, 1658—1661; Bull. soc. chim. [3] 19, 857—859. — [4]) Compt. rend. 127, 872—874. — [5]) Will, JB. f. 1891, S. 1624.

$(C_6H_5N_2H)_2C_2H.CO_2H$ bildet kleine, gelbe Prismen, welche bei 104° unter Gasentwickelung schmelzen und sich in verdünnten Laugen mit hellgelber Farbe lösen. *Nitrocellulose* liefert bei gleicher Behandlung das nämliche Osazon in geringerer Menge, wahrscheinlich weil die Cellulose bei der Nitrirung theilweise auch oxydirt wird. In Zusammenfassung seiner Untersuchungen[1]) stellt Verfasser folgende Formel



als vorläufigen Ausdruck für die Constitution der Cellulose auf. In den *Oxycellulosen* wären *n* Cellulosegruppen (in der untersuchten Oxycellulose $3C_6H_{10}O_5$) mit einer Gruppe



vereinigt. Durch Hydratation verwandelt sich die Aldehydlactongruppe in die Säure $C_6H_{10}O_7$ (Glucuronsäure). Daraus aber entsteht Furfurol nach der Gleichung: $C_6H_{10}O_7 = CO_2 + 3H_2O + C_5H_4O_2$, oder durch innere Oxydation von Seite der Nitrogruppen Oxybrenztraubensäure nach der Gleichung: $C_6H_{10}O_7 + 2O = 2C_3H_4O_4 + H_2O$. *O. H.*

J. C. A. Simon Thomas. Die langsame Zersetzung der nassen Schiefsbaumwolle[2]). — Für Torpedoladungen wird die *Schiefsbaumwolle* in nassem, geprefstem Zustande aufbewahrt und zur Neutralisation sich durch Selbstzersetzung etwa bildender freier Säure mit 1,5 bis 2,5 Proc. *Kreide* vermischt. Verfasser hat nun durch Versuche festgestellt, dafs das Calciumcarbonat *langsam verseifend* auf die Nitrocellulose einwirkt, und dafs diese Wirkung durch fortgesetztes Erwärmen der Probe auf 30 oder 50° erheblich gesteigert wird. Trotzdem schliefst er sich nicht der Ansicht Guttmann's[3]) an, dafs man den Zusatz von Kreide ganz unterlassen soll; denn einerseits sei die Zersetzung der Schiefsbaumwolle durch das kohlensaure Calcium doch nur geringfügig; andererseits würde das bei nasser Schiefsbaumwolle sonst unvermeidliche Auftreten von freier Salpetersäure eine viel schnellere Zerstörung derselben bewirken. *O. H.*

J. C. A. Simon Thomas. Die Stabilitätsproben der Schiefsbaumwolle und der rauchlosen Pulversorten[4]). — Verfasser stimmt

---

[1]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1506, sowie vorstehendes Referat. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1003—1006. — [3]) JB. f. 1897, S. 1064. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1027—1031.

der Angabe Guttmann's[1]) zu, dafs die Abelprobe für die meisten *rauchlosen Pulver* und für manche *Sprengstoffe* nicht angewandt werden kann, weil dieselben Gemengtheile enthalten, welche die Jodreaction verhindern. Aber auch für die Stabilität der Schiefsbaumwolle sei die Jodkaliumwärmeprobe werthlos; denn es sei jetzt üblich, die Nitrocellulose zur Tödtung von Bacterien mit verdünnter Sublimatlösung zu behandeln; das Sublimat werde durch die Schiefsbaumwolle zu freiem Quecksilber reducirt, und hiervon verdampfe beim Erwärmen eine genügende Menge, um das Jod zu binden und die Bläuung des Reagenspapieres zu verhindern oder doch erheblich zu verzögern. Mit dem von Guttmann empfohlenen Diphenylaminpapier statt des Jodkaliumstärkepapiers konnte Verfasser keine befriedigenden Resultate erhalten, weil der Uebergang der zuerst erscheinenden grünlichgelben Färbung in die blaue nicht plötzlich, sondern ganz allmählich stattfand. Uebrigens hält Verfasser solche Reactionen, bei denen minimale Spuren von salpetriger Säure angezeigt werden, überhaupt nicht für geeignet zur richtigen Beurtheilung der Stabilität eines Explosivstoffes, sondern zieht eine reine *Erwärmungsprobe* vor. Zu diesem Zwecke erwärmt der Verfasser die zu untersuchenden Sprengstoffe in Probirröhren mit Glasstopfen täglich acht Stunden lang im Oelbade bis zur Entwickelung rother Dämpfe. Gute nitroglycerinhaltige Pulver müssen die Erwärmung auf 94 bis 96° vier Tage lang aushalten, und von nitroglycerinfreiem Pulver, sowie von Schiefsbaumwolle kann man verlangen, dafs sie sich dreimal acht Stunden auf 99 bis 101° erwärmen lassen, ohne rothbraune Dämpfe zu entwickeln. Aus jahrelang fortgesetzten Versuchen, Pulversorten bei 30, 35, 45 und 50° aufzubewahren, ergiebt sich, dafs über 30° die Stabilität aller Pulversorten um so mehr zurückgeht, je höher die Temperatur ist. Man mufs daher die Temperatur der Pulvermagazine so niedrig wie möglich halten, und die Kriegsschiffe, welche oft längere Zeit in den Tropen verweilen, werden zur künstlichen Abkühlung ihrer Magazine schreiten müssen. *O. H.*

Oscar Guttmann. Ueber die Stabilität von Schiefsbaumwolle und rauchlosem Pulver[2]). — Gegenüber der gegentheiligen Ansicht von Simon Thomas[3]) bleibt der Verfasser bei seiner Meinung stehen, dafs die Vermischung von nasser Schiefsbaumwolle mit Kreide zu unterlassen sei; denn der Zusatz befördere

[1]) JB. f. 1897, S. 1064. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1103—1105. — [3]) Siehe voranstehende Referate.

nur die Zersetzung und sei doch nicht im Stande, die Säurespuren augenblicklich zu neutralisiren, welche etwa durch Selbstzersetzung entstehen. Ferner vertheidigt Verfasser seine *Diphenylaminprobe*; bei der Ausführung derselben müsse man aber Temperaturen von 80 oder 90° anwenden, die Schwefelsäure so concentrirt nehmen, als es das Filtrirpapier vertrage, und dürfe den Explosivstoff nicht in feuchtem Zustande prüfen, weil die aufsteigenden Wasserdämpfe die Schwefelsäure zu sehr verdünnen. Die von Thomas vorgeschlagene Erwärmung auf 94 bis 96° bis zum Auftreten rother Dämpfe erfordert zuviel Zeit und ist daher in vielen Fällen nicht durchführbar. Verfasser empfiehlt eine vorläufige Untersuchung nach der Diphenylaminprobe vorzunehmen. Ein Explosivstoff, der diese sehr schlecht besteht, sei von vornherein zu verwerfen; die anderen Muster seien eine Woche lang einer Temperatur von 45° auszusetzen und entweder täglich oder am Ende der Woche neuerlich der Diphenylaminprobe zu unterziehen. *O. H.*

C. Hoitsema. Nicht explosive Zersetzung und Stabilitätsbestimmung der Schiefsbaumwolle [1]). — Verfasser zeigte früher [2]), dafs einige Explosivstoffe bei sehr langsamer Temperatursteigerung die nämlichen Zersetzungsproducte geben, wie bei explosiver Zersetzung, andere dagegen unter diesen verschiedenen Bedingungen auf verschiedene Weise zerfallen. Die *Schiefsbaumwolle* gehört zu der letzteren Gattung. Als holländische Torpedoschiefsbaumwolle im luftleeren Raume sehr langsam erhitzt wurde, in den ersten fünf Stunden bis gegen 160°, in weiteren drei Stunden bis auf 210°, zersetzte sie sich ohne Explosion. Das entwickelte Gas enthielt in Volumprocenten 36,2 Kohlensäure, 25,2 Stickstoffoxyd, 17,9 Kohlenoxyd, 9,8 Wasserdampf, 1,4 Stickstoffperoxyd und 9,5 Stickstoff. Wasserstoff und Aethan waren in Spuren vorhanden. Im Entwickelungskölbchen blieb eine dunkelbraune, torfähnliche Masse zurück von der aus der Differenz berechneten Zusammensetzung 31 Proc. Kohlenstoff, 5 Proc. Wasserstoff, 57 Proc. Sauerstoff und 7 Proc. Stickstoff. Dieser nicht mehr explosive Rest verkohlte beim Erhitzen auf dem Platinblech. Beim Erwärmen der Schiefsbaumwolle in einer Kohlensäureatmosphäre zeigte sich, dafs die kleine Menge von Stickstofftetroxyd oder -trioxyd, welche bei der Reaction entsteht, schon früher oder bei niedrigerer Temperatur entwickelt wird als das Stickstoffoxyd. Dadurch wird es wahrscheinlich, dafs die nitrosen Dämpfe von nicht zur eigentlichen Schiefsbaumwolle gehörigen Beimengungen gebildet werden.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 567—578. — [2]) JB. f. 1896, S. 334.

Bei Stabilitätsbestimmungen der Explosivstoffe ist die Probe von Guttmann[1]) der Abel'schen überlegen. Bei der ersteren benutzt Verfasser zwei durch einen kurzen Kautschukschlauch verbundene, mit eingeschliffenen Hähnen versehene U-förmige Glasröhren. Die erste wird mit 1 bis 2 g des zu untersuchenden Nitrates beschickt und in ein Glycerinbad von constanter Temperatur eingesenkt; die zweite Röhre enthält ein Pfröpfchen Glaswolle, mit Diphenylaminlösung befeuchtet. Nach viertelstündigem Erwärmen werden die Hähne geöffnet und trockene Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Nitrose Dämpfe färben die Glaswolle blau. Zur Bereitung des Reagens wird 0,1 g Diphenylamin in einer Mischung von 25 ccm Schwefelsäure und 25 ccm Wasser bei gelinder Wärme gelöst und die gekühlte Lösung mit dem gleichen Volumen Glycerin vermischt. Anzustreben wäre die Ermittelung und allgemeine Annahme einer Temperaturgrenze, bei der für ein gutes Product in einer Viertelstunde keine Reaction eintreten darf. *O. H.*

A. K. Dambergis. Die chemische Beständigkeit der Schiefsbaumwolle[2]). — Verfasser untersuchte von 72 Proben (60 feuchte und 12 trockene Proben) *Schiefsbaumwolle*, welche 15 Jahre lang theils in Form von Platten, theils in Würfeln und Cylindern aufbewahrt waren, den Stickstoffgehalt, den Explosionspunkt, sowie die chemische Beständigkeit und fand, dafs sie gar nicht verändert waren. *Kühn.*

A. Liedbeck in Stockholm. Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose. [D. R.-P. Nr. 96109][3]). — Um ein möglichst gleichmäfsiges Product von *Nitrocellulose* zu gewinnen, nimmt man die Nitrirung gleichzeitig mit der Zerkleinerung der Cellulose im Holländer vor, dessen Untertheil mit einem Kühlmantel umgeben ist. *Sd.*

W. F. Reid in Fieldfide, Addlestone, Surrey, und E. J. V. Earle in London. Verfahren zur Darstellung von celluloidartigen Producten aus Nitrocellulose und Nitroderivaten von Linoleïn oder Ricinoleïn. [D. R.-P. Nr. 96365][4]). — Nitrocellulose wird mit Oelen, welche nitrirtes Lein- oder Ricinusöl enthalten, vermischt. *Sd.*

Hagemann u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von schwer verbrennlichem Celluloid. [D. R.-P. Nr. 99577][5]). — Nitrocelluloselösung oder mit Lösungsmitteln zu einer dick-

---

[1]) JB. f. 1897, S. 1064, sowie vorsteh. Ref. — [2]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 385. — [3]) Patentbl. 19, 222. — [4]) Daselbst, S. 277. — [5]) Daselbst, S. 801.

flüssigen Masse verarbeitete Nitrocellulose wird mit einer concentrirten, wässerigen Lösung eines leicht löslichen, durch Alkali fällbaren Metallsalzes versetzt, das Metallhydroxyd dann mit Alkali ausgefällt und die resultirende, mit Wasser gewaschene Masse wie üblich auf *Celluloid* verarbeitet. *Sd.*

Christian Göttig. Ueber die chemischen Vorgänge bei der explosiven Zersetzung von mit Sauerstoffspendern vermischten Nitroverbindungen [1]). — Verfasser untersuchte die Zersetzungsproducte eines *Pulvers*, das aus 9,83 Proc. *Baryumnitrat*, 22,22 Proc. nicht vollständig einheitlichem *Trinitrotoluol* und 67,95 Proc. *Nitrocellulose* [2]) bestand. Der Schiefsrückstand enthielt 9,51 Proc. Kohle, 64,44 Proc. Baryumcarbonat und 26,05 Proc. in Säuren unlöslichen Rückstand neben Alkalicarbonaten, Eisenverbindungen u. s. w. Ferner wurden die gasförmigen Zersetzungsproducte untersucht mit dem Resultat, dafs 100 Gewichtsthle. Pulver liefern:

Stickstoffoxyd	8,22 Thle.	Wasserstoff	0,10 Thle.
Kohlensäure	30,89 „	Stickstoff	10,55 „
Kohlenoxyd	25,71 „	Wasserdampf	8,64 „
Methan	3,69 „	Verbrennungsrückstand	12,20 „

Die Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $11\,C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4 + 10\,C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + 4\,Ba(NO_3)_2 = 4\,BaCO_3 + 49\,H_2O + 9\,C + 93\,CO + 72\,CO_2 + 28\,NO + 10\,H + 24\,CH_4 + 76\,N$. Zu beachten ist dabei noch, dafs erfahrungsgemäfs beim Verbrennen unter hohem Druck das Stickstoffoxyd verschwindet, indem der Sauerstoff desselben oxydirend wirkt und der Stickstoff frei wird. *O. H.*

Fausto Sestini. Ueber die stickstoffhaltigen Verbindungen, welche die Huminsäure im Torf und im Boden begleiten [3]). — Den Huminsäuren aus Torf haften stickstoffhaltige Substanzen hartnäckig an. Sowohl bei 13stündigem Kochen mit 2proc. Natronlauge, wie bei 24stündigem Sieden mit 10proc. Salzsäure gingen nur kleine Mengen des Stickstoffs in Ammoniak über, während sich derselbe aus dem Rückstande mit salpetriger Säure frei machen läfst. Der Stickstoff kann daher nicht, oder doch nur zum kleinen Theile, in Form von Säureamiden vorhanden sein; vermuthlich bestehen die Stickstoffverbindungen aus *Amidosäuren*. — Die natürlichen Huminstoffe aus Torf, wie die künst-

[1]) Ber. 31, 25—28. — [2]) Ueber die Zersetzungsproducte derselben vgl. JB. f. 1847/8, S. 1140 f.; f. 1863, S. 745; f. 1864, S. 801 f.; f. 1873, S. 1030; f. 1879, S. 1116, sowie Hoitsema auf S. 1381. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 70—77.

lichen aus Zucker entwickeln beim Kochen mit Salzsäure *Furfurol* und enthalten daher *Pentosen*. *O. H.*

C. Claessen. Ueber Dopplerit [1]). — Unter *Dopplerit*, benannt nach dem österreichischen Bergrath Doppler, versteht man noch nicht völlig zersetzte, im Moor zuweilen anzutreffende Holzmassen. Dieselben stellen eine schwarze, elastische, fettglänzende, geruchlose Masse dar, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Kalilauge oder Ammoniak lösen in der Kälte die Masse nach einigem Stehen auf, und Mineralsäuren fällen aus dieser Lösung einen dunkelbraunen flockigen Niederschlag. Der Dopplerit scheint vermuthlich daher zu den *Humussäuren* zu gehören. Kalk fand Verfasser nur in Spuren darin; die Asche enthielt SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, P_2O_5 und SO_3 in wechselnden Mengen. Eine vom Verfasser analysirte Probe zeigte folgende Zusammensetzung: Asche 8,27 Proc., C = 52,96 Proc., H = 4,67 Proc. und O = 34,10 Proc. Stickstoff fehlte in dieser Probe ganz. *Tr.*

W. Demel. Ueber Dopplerit [2]). — Claessen hat in einem Dopplerit aus einem Oldenburger Hochmoor Calcium nur in sehr geringer Menge gefunden, während ein vom Verfasser früher schon untersuchter *Dopplerit* von Aussee als Calciumsalz einer oder mehrerer Humussäuren angesehen werden mufs. Dieser Dopplerit war gleichfalls wie das von Claessen untersuchte Material stickstofffrei, er enthielt 5,10 Proc. Asche und in letzterer waren allein 72,67 Proc. CaO. *Calcium* war nicht als Carbonat vorhanden, da eine CO_2-Bestimmung nur 0,16 Proc. ergab; auch konnte Calcium nicht an Mineralsäure in gröfserer Menge gebunden sein. Als Verfasser Dopplerit in Kalilauge löste und die stark verdünnte Lösung mit Chlorcalcium versetzte, erhielt er einen kalkhaltigen, dunkelbraunen Niederschlag, in dem das Calcium sehr fest an die organische Substanz gebunden war. Auch von Früh ist ein von Gonten (Appenzell) stammender Dopplerit als stark kalkhaltig erkannt worden. Es scheinen demnach Dopplerite zu existiren, bei denen einerseits die Humussäuren in freier Form, andererseits aber auch an Calcium gebunden vorliegen. *Tr.*

Amine.

Wassily Ssolonina. Zur Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Amine der Fettreihe [3]). — 1. *Einwirkung von NOCl auf*

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 523. — [2]) Daselbst, S. 558. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 431—449, 449—453, 606—632.

primäre Monoamine. Das Nitrosylchlorid wurde nach der Methode Tilden's bereitet und unter Kühlung in Aether, Toluol und Metaxylol aufgefangen. Zur Reaction wurden die Lösungen auf — 15 bis — 20° abgekühlt. Zu einer ungefähr 8 proc. ätherischen Lösung des *Benzylamins*, das nach Gabriel bereitet war [1]), wurde die NOCl-Lösung unter Umschütteln tropfenweise zugefügt, bis die mit Wasser versetzte Probe sauer reagirte. Die Reaction verläuft energisch, es entweicht Stickstoff und bildet sich ein in Wasser löslicher weifser Niederschlag, der aus Salzen des Benzylamins besteht. Aus der ätherischen Lösung wurden *Benzylchlorid*, $C_6H_5CH_2Cl$, und Benzoësäure isolirt. *Isobutylamin*, $(CH_3)_2CH.CH_2NH_2$, in Metaxylollösung, wie oben mit Nitrosylchlorid, behandelt, ergab wiederum einen Niederschlag, der die Salze des angewandten Amins enthielt (wie in allen untersuchten Fällen), und das aus der Xylollösung isolirte *Isobutylchlorid* mit geringer Beimischung des *tertiären Butylchlorids*, welche nach Butleroff [2]) getrennt wurden. Aufserdem wurde die Anwesenheit von *Nitrosodiisobutylamin*, $(C_4H_9)_2N.NO$, nachgewiesen. *Pseudobutylamin*, $C_2H_5CH(NH_2).CH_3$, nach Goldschmidt [3]) dargestellt, ergab, unter obigen Bedingungen behandelt, *Pseudobutylchlorid*, $CH_3CHCl.CH_2CH_3$; *Isoamylamin*, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_2$, lieferte *Isoamylchlorid.* Normales *Propylamin* in Toluollösung — *Propylchlorid*, *Isopropylamin*, $(CH_3)_2CHNH_2$ — *Isopropylchlorid.* Aus *Aethylamin* in ätherischer Lösung wurde *Nitrosodiäthylamin*, $(C_2H_5)_2N.NO$, erhalten. Normales *Heptylamin*, nach Goldschmidt [3]) bereitet, lieferte in ätherischer Lösung *n-Heptylchlorid.* Aus *Allylamin*, $CH_2{=}CHCH_2NH_2$, und *Methylbuthylallylcarbamin*, $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$, wurden die entsprechenden Chloride nur in geringen Mengen isolirt. Das *α-Camphylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, lieferte das *α-Camphylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, welches leicht 2 At. Brom addirt. Mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung liefert es den *α-Camphylphenolester*, eine gelbliche, dicke, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 175 bis 180° bei 20 mm. Die Hauptreactionen aller untersuchten Fälle fafst Verfasser in folgenden Gleichungen zusammen: $RNH_2 + NOCl = RCl + N_2 + H_2O$; $NOCl + H_2O = HCl + HNO_2$; $HCl + HNO_2 + 2RNH_2 = RNH_2.HCl + RNH_2.HNO_2$, wobei intermediär leicht zersetzliche Diazoverbindungen auftreten: $RNH_2 + NOCl = RN{:}NCl + H_2O$, die sofort in Chlorid und Stick-

[1]) Ber. 20, 2227; JB. f. 1887, S. 845. — [2]) Ann. Chem. 144, 33. — [3]) Ber. 20, 729; JB. f. 1887, S. 1162.

stoff zerfallen. Isomerieerscheinungen sind nur in geringem Mafse bei Iso- und Pseudobutylamin beobachtet worden. Die Ausbeute an Chloriden ist für gesättigte Amine ziemlich gut. II. *Ueber Einwirkung von N O Cl auf secundäre Amine.* Bei der Reaction, die ähnlich, wie mit den primären Aminen ausgeführt wurde, entstehen Nitrosamine und die chlorwasserstoffsauren Salze der secundären Amine nach den Gleichungen: $RR'NH + NOCl = RR'N.NO + HCl$; $RR'NH + HCl = RR'NH.HCl$. Diisobutylamin, $[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH$, in ätherischer Lösung bei 0° mit Nitrosylchlorid versetzt, lieferte *Nitrosodiisobutylamin*, ein hellgelbes Oel vom Siedep. 122 bis 123° bei 35 mm. Das aus der ätherischen Lösung ausfallende weifse Product, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Benzolsulfochlorid und Kalilauge behandelt, lieferte *Benzolsulfondiisobutylamid*, $C_6H_5SO_2N(C_4H_9)_2$, in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 55,5 bis 56°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Entsprechende Verbindungen wurden aus Dipropylamin, $(C_3H_7)_2NH$, aus Diisoamylamin und aus Piperidin erhalten. Das *Nitrosodiisoamylamin* ist eine hellgelbe, bei 137 bis 138° bei 20 bis 25 mm Druck siedende Flüssigkeit, die in starker Salzsäure sich löst. Die Ausbeuten an Nitrosoverbindungen sind nahezu theoretisch. III. *Ueber Einwirkung von N O Cl auf primäre Diamine.* Zur Untersuchung gelangten fünf Amine: Aethylendiamin, Hexa-, Hepta-, Octo- und Nonomethylendiamin. Die Methode war die für primäre Amine angewandte. Aus Aethylendiamin in Metaxylollösung wurde Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, isolirt, welches, mit Phenolnatrium behandelt, den *Aethylendiphenyläther*, $C_2H_2(OC_6H_5)_2$, in Form breiter Blättchen vom Schmelzp. 97 bis 98° lieferte. — Die Einwirkung auf *Hexamethylendiamin*, $NH_2CH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$, wurde in ätherischer Lösung bei 0° ausgeführt, der weifse Niederschlag durch Lösung in Wasser getrennt und die ätherische Lösung destillirt. Mit Aetherdämpfen gingen geringe Mengen eines schweren, bei —20° nicht erstarrenden Oeles über, das nicht weiter untersucht wurde. Der Rückstand wurde mit Wasserdämpfen destillirt; das Destillat bestand hauptsächlich aus *Dichlorhexan*, $C_6H_{12}Cl_2$, vom Siedep. 200 bis 205°, welches Verfasser für ein Gemisch zweier Isomeren mit geringer Beimischung des ungesättigten Monochlorids hält. Durch mehrmalige Behandlung dieser Flüssigkeit mit Phenolnatrium erhielt Verfasser eine hellgelbe Flüssigkeit vom Siedep. 240 bis 245°, die er als den ungesättigten Ester *1-Phenoxyl-4-hexen*, $CH_3CH{=}CH(CH_2)_2CH_2OC_6H_5$, erkannte. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil bildete eine wässerige Lösung, die irgend ein

secundäres Polyamin enthielt, und ein braunes Oel, aus welchem durch Behandlung mit Kalilauge ein gelbes Oel — *1,5-Diphenoxylhexan*, $CH_3CH(OC_6H_5)(CH_2)_3CH_2OC_6H_5$, und Krystalle isolirt wurden. Letztere sind dünne, glänzende, monokline Plättchen eines zweiten *Hexamethylendiphenylesters*, $C_6H_{12}(OC_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 82,5°. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren bei 170° wurde daraus das *Hexamethylenchlorid*, $C_6H_{12}Cl_2$, als farblose Flüssigkeit vom Siedep. 203 bis 205° gewonnen. Analog wurde das *Hexamethylenbromid* vom Siedep. 239 bis 241° hergestellt. Also entsteht bei Einwirkung von NOCl auf Hexamethylendiamin hauptsächlich Hexamethylenchlorid, daneben in geringer Menge das *Methylpentamethylenchlorid*; in den niedriger siedenden Antheilen wurde durch Ueberführung in den ungesättigten Monophenylester, $C_6H_{11}(OC_6H_5)$, das Vorhandensein des Monochlorids, $C_6H_{11}Cl$, nachgewiesen, welcher sich jedoch nicht rein darstellen liefs; Verfasser legt ihm die Structur $CH_2:CH.CH_2(CH_2)_2CH_2Cl$ bei. — Das *Heptamethylendiamin*, $NH_2CH_2.(CH_2)_5.CH_2NH_2$, ergab in ganz denselben Bedingungen als hauptsächliches Product einen krystallinischen, aus farblosen glänzenden Blättchen bestehenden *Diphenylester* vom Schmelzp. 54,5 bis 55°, der leicht in Benzol, Aether und heifsem Alkohol löslich ist. Derselbe wurde in ein bei 254 bis 256° mit theilweiser Zersetzung siedendes Bromid übergeführt, aus welchem mit Phenolnatrium der ursprüngliche Ester zurückgewonnen wurde. Somit bildet sich bei der Reaction mit NOCl das *Heptamethylenchlorid*, $CH_2Cl(CH_2)_5CH_2Cl$. — Die Einwirkung auf *Octomethylendiamin*, $NH_2CH_2(CH_2)_6CH_2NH_2$, ergab ganz analoge Producte, wie die auf Hexamethylendiamin. Aus dem bei 20 mm bei 132 bis 138° siedenden Gemisch der Chloride wurden die folgenden Phenylester dargestellt: Der krystallinische Diphenylester, $C_6H_5OCH_2(CH_2)_6CH_2OC_6H_5$, vom Schmelzp. 83,5 bis 84° in Form weifser, glänzender, in Benzol, Aether und heifsem Alkohol leicht löslicher Blättchen. Seine Structur wurde durch Ueberführung in das entsprechende Dibromid erkannt — eine farblose schwere, bei 270 bis 272° siedende Flüssigkeit, die bei Abkühlung zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzp. 15° erstarrt; der flüssige Diphenylester, welcher bei 20 mm zwischen 240 und 250° übergeht, und den Verfasser als das *1,7-Diphenoxyloctan*, $CH_3CHOC_6H_5(CH_2)_5CH_2OC_6H_5$, bezeichnet; schliefslich der ungesättigte Monophenylester (in geringer Menge), eine hellgelbe, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Flüssigkeit vom Siedep. 282 bis 286°, von der wahrscheinlichen Structur $CH_3CH:CH(CH_2)_4CH_2OC_6H_5$. — Aus *Nonomethylendiamin*,

$NH_2CH_2(CH_2)_7CH_2NH_2$, wurden entsprechende Producte erhalten. Der krystallinische Diphenylester hat ganz analoge Eigenschaften; Schmelzp. 62°. Das daraus erhaltene Dibromid siedet zwischen 285 und 288°. Das entsprechende Chlorid, *1,9-Dichlornonan*, geht zwischen 258 und 262° über. — Die Hauptreaction bei der Einwirkung des Nitrosylchlorids auf die primären Diamine ist nach diesen Versuchen die folgende: $NH_2R''NH_2 + 2NOCl = R''Cl + 2N_2 + 2H_2O$. Als Zwischenproducte treten die sich sofort zersetzenden Chlorwasserstoffsalze der Tetrazoverbindungen auf: $ClN:NR''N:NCl$. Die Isomerisationserscheinungen sind hier ausgeprägter als bei den Monaminen, auch treten hier ungesättigte Monohalogenide auf. Verfasser schlägt — aus Mangel an besseren Methoden — die Einwirkung von NOCl zum Uebergang von den Aminen zu den entsprechenden Dihalogenderivaten vor. Zum Schlufs erwähnt er die mifslungenen Versuche zur Darstellung von Glycolen aus den Diaminen nach der Methode Geuther's. Ebenfalls mifslang die Gewinnung der Bromide mit NOBr. Auch versuchte Verfasser die für die einbasischen Fettsäuren von Simonini[1]) vorgeschlagene Reaction auf Korksäure, Azelaïn- und Sebacinsäure zur Gewinnung der entsprechenden Glycole anzuwenden, jedoch ohne Erfolg. *Tit.*

Wassily Ssolonina. Zur Einwirkung des Königswassers auf primäre Amine der Fettreihe[2]). — Verfasser erhitzte auf 60 bis 75° eine Lösung der chlorwasserstoffsauren Salze primärer Amine in Königswasser. Nach einiger Zeit schied sich ein gelbliches oder grünliches Oel ab, welches durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck geschieden wurde. Auf diese Weise erhielt Verfasser aus *Hexamethylendiamin* eine bei 205 bis 212° mit theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche aus Hexamethylenchlorid, $C_6H_{12}Cl_2$, mit geringer Beimischung von höheren Chlorproducten besteht. Die höher siedenden Fractionen waren ein Gemisch von $C_6H_{12}Cl_2$ und $C_6H_{11}Cl_3$. Aus dem ersteren Chlorid wurde der entsprechende Phenylester vom Schmelzp. 82,5° dargestellt. — Aus *Octomethylendiamin* wurden ganz analoge Producte erhalten. Dieselbe Einwirkung wurde am Benzylamin versucht, wobei geringe Mengen Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, hauptsächlich aber viel höher siedende flüssige und feste Producte erhalten wurden, die nicht weiter untersucht worden sind. — Das salzsaure *Isobutylamin*, mit Königswasser zum Sieden erhitzt, er-

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 320; 14, 81; JB. f. 1892, S. 1463; f. 1893, S. 680. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 822—825.

gab ein schweres, zwischen 70 und 190° übergehendes Oel. Aus demselben wurde eine geringe Menge Isobutylchlorid vom Siedep. 70 bis 72° isolirt. Der Hauptantheil ging zwischen 105 und 130° über und war wahrscheinlich ein Gemisch von Di- und Trichlorbutan. *Tit.*

James F. Norris. Wirkung der Halogene auf die aliphatischen Amine und Darstellung ihrer Perhalogenide [1]. — In einer früheren Mittheilung beschrieben Remsen und Norris [2] das *Trimethylamindijodid*, $(CH_3)_3NJ_2$, und das *Trimethylamindibromid*, $(CH_3)_3NBr_2$. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dafs der Jodverbindung in der That die angegebene Zusammensetzung zukommt. Verdünnte Säuren machen alles Jod daraus frei und bilden Aminsalze, und concentrirte Schwefelsäure entwickelt keine Jodwasserstoffsäure. Die *Bromverbindung* dagegen ist nach der Formel $(CH_3)_3N.HBr.Br$ zusammengesetzt. Sie spaltet mit Wasser die Hälfte ihres Broms ab, und verdünnte Säuren haben keinen weiteren Einflufs, während concentrirte Schwefelsäure eine heftige Entwickelung von Bromwasserstoffgas hervorruft. Aufserdem kann man die nämliche Verbindung durch Addition von Brom zu Trimethylaminhydrobromid ohne Entbindung von Bromwasserstoff darstellen. Wenn man eine kalte wasserfreie Lösung von Brom in Aether in eine ebensolche Trimethylaminlösung giefst, so entsteht zunächst ein weifser Niederschlag von Trimethylaminhydrobromid, der sodann in das Dibromid übergeht. Das Brom bildet demnach mit einem Theile des Trimethylamins Bromwasserstoff; doch konnte das neben dem Dibromid entstehende Reactionsproduct nicht aufgefunden werden. Es wurde nunmehr eine gröfsere Anzahl von Perhalogeniden aliphatischer Amine [3] untersucht. *O. H.*

Norris und E. H. Laws. Derivate des Dimethylamins. — Reines Dimethylamin wurde nach der etwas vereinfachten Methode von Baeyer und Caro [4] aus Nitrosodimethylanilin dargestellt. *Dimethylammoniumdibromid* $(CH_3)_2NH.HBr.Br$ [5] wurde durch Vereinigung von Dimethylaminhydrobromid mit Brom erhalten und aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Aether und Abkühlung krystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 93° schmelzen und sich bei 200° noch nicht zersetzen, sich leicht in Alkohol, wenig in heifsem Chloroform und nicht in Aether lösen. Mit

[1] Amer. Chem. J. 20, 51—64. — [2] JB. f. 1897, S. 1537. — [3] Ueber analoge Pyridinverbindungen s. JB. f. 1897, S. 2486. — [4] JB. f. 1874, S. 731. — [5] Danach sind die im JB. f. 1897, S. 1537 angegebenen Formeln zu verbessern.

Wasser schmilzt es zu einem rothen Oel und löst sich langsam auf, wobei die Hälfte des Broms frei wird. Weitere Behandlung mit Brom führte nicht zu einer bromreicheren Verbindung. Unter der Einwirkung von trockenem Chlor verwandelt sich das Dibromid in *Dimethylammoniumchlorbromid* $(CH_3)_2NH_2Cl.Br$[1]. Das nämliche Salz entsteht auch bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylammoniumchlorid in salzsaurer oder in Chloroformlösung und wird aus letzterer durch Schwefelkohlenstoff ausgefällt. — Durch Behandlung von Dimethylammoniumjodid in jodwasserstoffsaurer Lösung mit Jod wurde *Dimethylammoniumtrijodid* $(CH_3)_2NH_2J.J_2$ erhalten, das sich in Essigäther löst und auf Zusatz von Benzol in langen Nadeln mit dunkelblauem Stahlglanz krystallisirt. Es schmilzt bei 97°, löst sich in Alkohol und Aether, dagegen nicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch Wasser wird es in Hydrojodid und freies Jod zerlegt, und mit Kaliumhydroxyd giebt es *Dimethyljodamin* $(CH_3)_2NJ$. *Dimethylammoniumdijodid* $(CH_3)_2NH_2J.J$ fällt beim Einleiten von trockenem Dimethylamingas in eine ätherische Jodlösung als dunkles Oel aus, welches mit verdünnten Säuren nur die Hälfte seines Jodes ausscheidet und mit concentrirter Schwefelsäure Jodwasserstoff entwickelt. Wenn man 1 Mol. Dimethylammoniumchlorid in Alkohol und Chloroform auflöst und 1 At. Jod einträgt, so krystallisirt langsam *Dimethylammoniumchlorjodid* $(CH_3)_2NH_2Cl.J$ in dunkelrothen Nadeln aus. Das Salz schmilzt bei 100° und löst sich in Wasser unter Abspaltung sämmtlichen Jodes auf; mit Aetzkali giebt es Dimethyljodamin. Bei mäfsiger Wärme mit trockenem Chlor behandelt, nimmt es zwei Atome davon auf und geht in *Dimethylammoniumchlorid-Joddichlorid* $(CH_3)_2NH_2Cl.JCl_2$ über, das aus Alkohol-Aether in gelben Nadeln krystallisirt. Das *Dimethylammoniumbromjodid* $(CH_3)_2NH_2Br.J$, aus dem Bromid und Jod in bromwasserstoffsaurer oder Chloroformlösung bereitet, ist dunkelroth, krystallinisch und schmilzt bei 98 bis 99°. *O. H.*

Norris u. F. M. Smalley. Trimethylaminderivate. — Wenn man eine alkoholische Trimethylaminlösung mit chloroformiger Lösung von Einfachchlorjod vermischt und verdunsten läfst, so krystallisirt *Trimethylammoniumchlorjodid* $(CH_3)_3NHCl.J$ in dunkelrothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 84° aus. Zweckmäfsiger wird es aus Trimethylammoniumchlorid und Jod bereitet. Wasser macht das Jod daraus frei. Aus Trimethylamin und Jodtrichlorid

[1]) Danach sind die im JB. f. 1897, S. 1537 angegebenen Formeln zu verbessern.

in alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur wurde *Trimethylammoniumchlorid-Joddichlorid* $(CH_3)_3NHCl.JCl_2$ als gelber, bei 168° schmelzender Niederschlag erhalten, woraus Wasser Chlor und Jod frei macht. *Trimethylammoniumchlorbromid* $(CH_3)_3NHCl.Br$ wurde bei der Einwirkung von Chlor auf das Dibromid und bei der Vereinigung des Chlorides in salzsaurer Lösung mit Brom erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadeln und löst sich in Wasser unter Entwickelung von Brom. Bei der Einwirkung von Trimethylamin in alkoholischer Lösung auf eine Chloroformlösung von Bromjod entsteht eine Mischung von Trimethylammoniumbromid und *Trimethylammoniumbromjodid* $(CH_3)_3NHBr.J$. Letzteres krystallisirt in kastanienbraunen Nadeln, schmilzt bei 89° und spaltet mit Wasser Jod ab. — Chlor und Trimethylamin wirken unter Bildung eines sehr hygroskopischen, leicht zersetzlichen, in Aether unlöslichen Stoffes auf einander ein. *O. H.*

Norris und A. E. Kimberly. Höhere Homologe. — Reines Diäthylamin wurde aus Nitrosodiäthylanilin nach der Methode von Kopp[1]), jedoch in vereinfachter Weise bereitet. Durch Reaction von Brom in ätherischer Lösung auf das Amin, sowie durch Vereinigung des Diäthylammoniumbromides mit Brom wurde das *Diäthylammoniumdibromid*[2]) $(C_2H_5)_2NH_2Br.Br$ dargestellt. Es krystallisirt in rothgelben Nadeln und erzeugt mit Kali ein schweres gelbes Oel. Ein Triäthylammoniumdibromid konnte in reinem Zustande nicht abgeschieden werden. — *Dipropylammoniumdibromid* $(C_3H_7)_2NH_2Br.Br$, aus dem Hydrobromid und Brom dargestellt, scheidet sich aus alkoholisch-ätherischer Lösung in rothgelben Krystallen ab. Es ist weniger beständig als die anderen Perbromide und giebt mit Natron ein stark riechendes gelbes Oel. Das analog bereitete *Tripropylammoniumdibromid* $(C_3H_7)_3NHBr.Br$ krystallisirt und verliert leicht Brom. *Diamylammoniumdibromid* $(C_5H_{11})_2NH_2Br.Br$ wurde aus Diamylamin und Brom in ätherischer Lösung als rothes Oel erhalten. Freies Tricetylamin gab mit Brom kein Perbromid. — Endlich wurden erfolglose Versuche zur Darstellung des Trimethylaminchlorjodids $(CH_3)_3N.ClJ$ von Pictet und Krafft[3]) angestellt. Durch directe Addition von Trimethylamin und Chlorjod konnte es nicht erhalten werden, und als die Verbindung $(CH_3)_3NHCl.JCl$ mit Natriumcarbonat behandelt wurde, entstand nur das Dijodid $(CH_3)_3N.J_2$. *O. H.*

---

[1]) JB. f. 1875, S. 670. — [2]) Dieses Salz, sowie das Diamylammoniumdibromid wurden von L. L. Lamborn bereitet und analysirt. — [3]) JB. f. 1892, S. 1110.

Oechsner de Coninck. Wirkung der Oxydationsmittel auf einige Stickstoffverbindungen [1]). — Verfasser setzt seine Untersuchungen über die Einwirkung von Hypochloritlösungen auf organische Stickstoffverbindungen fort [2]). *Hydroxylamin* wird augenblicklich unter Stickstoffentwickelung oxydirt. *Methylamin* giebt in der Kälte wenig, in der Wärme viel Stickstoff. Methylaminhydrochlorid und Aethylaminhydrochlorid werden auch beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat oder mit Arsensäure theilweise oxydirt. Durch unterchlorigsaures Natrium werden *Mono-* und *Diäthylamin* erst bei höherer Temperatur, das *Triäthylamin* schon bei schwächerem Erwärmen zersetzt. *Aldehydammoniak* liefert wenig Stickstoff, dann Sumpfgas und Aldehydin. *Acetaldoxim* wird schon in der Kälte leicht zersetzt. Von Diaminen geben *Aethylendiamin*, *Piperazin* und *Propylendiamin* mit alkalischen Hypochloritlösungen ziemlich wenig Stickstoff; die drei *Phenylendiamine* werden unter Stickstoffentwickelung theilweise zersetzt; jedoch ist die Paraverbindung viel beständiger als die beiden anderen. *Guanidin* wird sofort oxydirt; die Flüssigkeit färbt sich gelb. *Hydrazin*, *Phenylhydrazin* und *Methylphenylhydrazin* liefern mit Hypochloriten oder Arsensäure schon in der Kälte Stickstoff; mit letzterem Reagens geben die beiden Phenylverbindungen aufserdem Phenol. *Cyansäure* und *Cyanursäure* werden von den Hypochloriten alsbald zerstört. Auf eine Anzahl von *Alkaloiden* wirkt das Reagens nicht ein; nur das *Antipyrin* entwickelte Stickstoff. *O. H.*

Oechsner de Coninck. Wirkung der Oxydationsmittel auf einige Stickstoffverbindungen [3]). — Vorliegende Mittheilung behandelt die Wirkung der Chromsäure. *Hydroxylaminchlorhydrat* wird von concentrirter Chromsäure- oder Kaliumbichromatlösung unter Entwickelung von Stickstoff und salpetrigen Dämpfen sogleich oxydirt. *Phenylhydrazin* und *Methylphenylhydrazin* entwickeln mit den gleichen Reagentien Stickstoff und bilden etwas Phenol. *Guanidincarbonat* und *Hydrazinchlorhydrat* werden alsbald oxydirt. *Urethan* wird nur von warmer Chromsäurelösung theilweise zersetzt. *Acetamid* wird von warmer Chromsäurelösung nur wenig angegriffen, etwas mehr, wenn es vorher mit Kalilauge getränkt wird; auch unter letzteren Umständen bleibt die Zersetzung des *Benzamides* sehr schwach. *Harnstoff* wird von Chromsäure- oder Bichromatlösung nur in der Wärme angegriffen;

[1]) Compt. rend. 126, 1042—1043. — [2]) Vgl. JB. f. 1895, S. 1418; f. 1896, S. 1234. — [3]) Compt. rend. 127, 1028—1030.

Thioharnstoff ist noch beständiger, wird aber vollständig zu Kohlensäure, Schwefelsäure, Wasser und Stickstoff oxydirt. *Phenylthioharnstoff* wird nicht von Bichromat, sondern nur von heifser concentrirter Chromsäurelösung oxydirt, anscheinend zu Kohlendioxyd, Schwefelsäure, Stickstoff und Anilin. Die Hydrochloride von *Methylamin* und *Aethylamin* geben mit Chromsäure oder Kaliumbichromat Chlor, Stickstoff, Kohlendioxyd und ein wenig freien Sauerstoff. *O. H.*

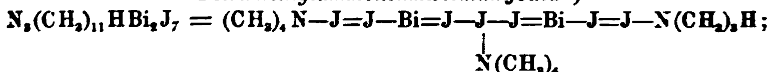
Oechsner de Coninck und A. Combe. Wirkung der Oxydationsmittel auf einige fette und aromatische Amine [1]. — Die Chlorhydrate von *Methylamin und Aethylamin* wurden mit gesättigter Lösung von Kaliumbichromat übergossen, dann reine oder mäfsig verdünnte Schwefelsäure zugefügt und die entstehenden Gase untersucht. Aus dem Befund werden die Reactionsgleichungen abgeleitet: $CH_3.NH_3Cl + 5O = CO_2 + 3H_2O + N + Cl$ und $C_2H_5.NH_3Cl + 8O = 2CO_2 + 4H_2O + N + Cl$. Doch ist zu bemerken, dafs im ersten Fall nur ungefähr der vierte, im zweiten Fall der zwölfte Theil der theoretischen Kohlensäuremenge nachgewiesen wurde und auf die aus Aethylamin zu erwartende Essigsäure [2] nicht geprüft worden zu sein scheint. *Ammoniumchlorid* giebt mit concentrirter Chromsäuremischung Stickstoff, Chlor und Wasser. *Benzylamin* liefert neben Kohlensäure eine beträchtliche Menge Benzaldehyd. *Piperidin* wird auch in der Wärme nur wenig oxydirt. Mehr oder weniger leicht werden die *aromatischen Amine* Anilin, o- und p-Toluidin, β-Naphtylamin, Diphenylamin, die drei Phenylendiamine, Rosanilin, sowie Sulfanilsäure oxydirt; sie entwickeln viel Kohlensäure, und ihr Stickstoff häuft sich in den aufserdem entstehenden Farbstoffen an. *O. H.*

Albert B. Prescott. Alkylwismuthjodide und Wismuthjodide von Pflanzenbasen [3]. — Die gewöhnlichen Alkylammoniumjodide geben mit Lösungen von Wismuthsalzen hellfarbige Niederschläge. Dragendorff's Reagens, d. i. angesäuerte Lösung von Kaliumwismuthjodid, giebt ähnliche rothe Niederschläge mit Alkaloidsalzen. Diese organischen Wismuthverbindungen werden durch viel Wasser etwas zersetzt; sie lösen sich wenig in Aethyl- und Amylalkohol, gar nicht in Essigsäure, Aether, Chloroform, Benzol. Die Tetramethylammoniumverbindung krystallisirt aus verdünnter

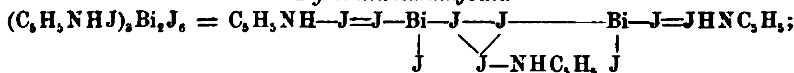
[1] Compt. rend. 127, 1221—1223. — [2] Vgl. Chapman u. Thorp, JB. f. 1866, S. 281; auch Carstanjen, JB. f. 1863, S. 327. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 20, 96—100.

Salzsäure, auch aus angesäuerter Kaliumjodidlösung. Die Pyridin- und Alkaloidverbindungen krystallisiren aus Alkohol. Die Krystalle sind in allen Fällen hexagonal. Die Verbindungen sind luftbeständig, verlieren auch bei 100° nicht an Gewicht und werden durch Kaliumthiosulfat nicht reducirt. Für die einzelnen Verbindungen giebt der Verfasser folgende Formeln an:

Tetramethylammoniumwismuthjodid [1])



Pyridinwismuthjodid



Atropinwismuthjodid $(C_{17}H_{23}NO_3HJ)_3Bi_2J_6$;

Brucinwismuthjodid $(C_{23}H_{26}N_2O_4HJ)_3Bi_2J_6$;

auch die *Strychninverbindung* scheint anolog zusammengesetzt zu sein. Nach den früheren Untersuchungen des Verfassers[2]) sind in solchen Verbindungen zwei oder mehrere Jodatome durch meist unpaare Valenzen unter einander gebunden. In den quaternären Ammoniumwismuthverbindungen ist jedes Wismuthatom direct nur an zwei Jodatome gebunden, während es in dem Pyridinabkömmling mit drei Jodatomen verkettet ist. Die Alkaloidverbindungen gehören zu letzterem Typus. Die weniger beständigen fetten Ammoniumverbindungen zeigen Neigung, in Verbindungen tertiärer Basen überzugehen, wobei wahrscheinlich aus dem Tetramethylammonium durch die Einwirkung von Wasser Methylalkohol entsteht. Für Alkaloiduntersuchungen besitzen die Wismuthjodidverbindungen den Quecksilberverbindungen gegenüber keinen wesentlichen Vorzug. *O. H.*

H. Schiff und U. Monsacchi. Ueber Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen. II.[3]) — Darüber wurde nach anderer Quelle bereits im vorigen Jahrgange[4]) referirt. *O. H.*

Julius Tafel. Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze[5]). — Verfasser wünschte zu untersuchen, ob und inwieweit die Reactionsfähigkeit von Atomgruppen, welche im Molekül von Nichtelektrolyten besonders hervortretende Reactionen zeigen, beeinträchtigt wird, wenn jene Gruppen einem ionisirbaren Molekül angehören, ohne aber direct an der Bildung der Ionen betheiligt

[1]) Vgl. dagegen Kraut, JB. f. 1881, S. 403. — [2]) JB. f. 1895, S. 2367; f. 1896, S. 360; Amer. Chem. Soc. J. **17**, 859; **18**, 28, 247; Trowbridge, Amer. Chem. Soc. J. **19**, 322; JB. f. 1897, S. 2486. — [3]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 161—172. — [4]) JB. f. 1897, S. 61. — [5]) Ber. **31**, 1152—1154, 1349.

zu sein. Dafür schienen die quaternären organischen Ammoniumsalze besonders geeignet, weil sie sehr vollkommene Elektrolyte sind und, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht unter Bildung von Nichtelektrolyten zu dissociiren vermögen. Speciell wurde von W. Brendler auf Veranlassung des Verfassers das Verhalten des Phenyls in den Salzen des Phenyltrimethylammoniums gegen Chlor, Brom und Salpetersäure geprüft. Dabei zeigte sich eine vollkommene Indifferenz des *Benzolkerns* dieser Salze gegen die beiden Halogene [1]). Mit Brom entstand das luftbeständige *Phenyltrimethylammoniumtribromid*, $C_6H_5(CH_3)_3NBr_3$, das aus warmem Alkohol unzersetzt, in rothgelben Nadeln vom unscharfen Schmelzp. 112° krystallisirt, durch gelindes Erwärmen seiner Lösung in Aceton aber glatt in farbloses Phenyltrimethylammoniumbromid zurückverwandelt wird. Im Gegensatz zu der Wirkungslosigkeit der Halogene wird das Phenyltrimethylammoniumnitrat durch reine Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100° glatt in Nitroproducte, und zwar zum weitaus gröfsten Theil in ein *Mononitrophenyltrimethylammoniumnitrat* $(C_6H_4.NO_2)(CH_3)_3N.NO_3$ übergeführt. Dieses Salz krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, gelben Prismen. Die zu dem Verhalten der quaternären Phenylammoniumsalze im Gegensatz stehende leichte Angreifbarkeit des Phenyls in den Salzen des Anilins, Methyl- und Dimethylanilins durch Halogene [2]) führt Verfasser darauf zurück, dafs diese Salze leicht in Säure und Base dissociiren und die Substituirbarkeit durch Halogene eben nur den freien Aminen zukomme, welche an sich keine Elektrolyte sind. Die Möglichkeit, das abweichende Verhalten der Phenylammoniumsalze so zu erklären, dafs den Halogenen, der Nitro- und Sulfogruppe das Eindringen in den Benzolkern nur auf dem Wege über die Aminogruppe gestattet sei [3]), läfst sich gegenüber der glatten Nitrirbarkeit des Phenyltrimethylammoniumnitrates als brauchbarer Erklärungsversuch nicht aufrecht erhalten. — Weitere, von Brendler ausgeführte Versuche betrafen die Additionsfähigkeit der Aethylenbindung in Allyltriäthylammoniumbromid. Es ergab sich, dafs dieses Salz auch aus sehr verdünnter wässeriger Lösung, worin es vermuthlich sehr stark ionisirt ist, durch überschüssiges Bromwasser sofort als rother, krystallinischer Niederschlag von *Dibrompropyltriäthylammoniumperbromid* gefällt

---

[1]) Vgl. Hantzsch, JB. f. 1895, S. 2530 ff. — [2]) Vgl. W. Hentschel, JB. f. 1897, S. 1790. — [3]) Vgl. E. Bamberger, JB. f. 1894, S. 2180; f. 1895, S. 2528; Ber. 28, 399; f. 1897, S. 1775, sowie Hantzsch, a. a. O.

wird. Dieses verliert beim Stehen an der Luft Brom und geht in das gelbe, aus warmem Alkohol umkrystallisirbare *Dibrompropyltriäthylammoniumtribromid* $(C_3H_5Br_2)(C_2H_5)_3NBr_3$ über. Das Tribromid löst sich in Aceton sehr leicht mit gelbrother Farbe auf; bei gelindem Erwärmen tritt plötzlicher Farbenumschlag in hellgelb ein, und nun fällt Aether farblose, seidenglänzende Blättchen von *Dibrompropyltriäthylammoniumbromid* $(C_3H_5Br_2)(C_2H_5)_3NBr$ aus. *O. H.*

Wolfgang Brendler und Julius Tafel. Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze. II.[1]) — Im Anschlufs an vorstehende Untersuchung prüften die Verfasser, ob die auffallend leichte Substituirbarkeit des Wasserstoffs in Methylketonen durch Halogene erhalten bleibe, wenn in das Molekül eine quaternäre Ammoniumsalzgruppe eingeführt wird. Als Versuchsmaterial diente das Trimethylacetonylammoniumbromid[2]). Das nach Emmerling und Wagner[3]) dargestellte *Bromaceton* enthielt zuviel Brom und wurde daher durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es ist dann eine farblose, unter 25 mm Druck zwischen 48 und 53° siedende Flüssigkeit, welche sich nicht ohne Zersetzung aufbewahren läfst. Wenn es in frischem Zustande in Aether gelöst und dann Trimethylamin eingeleitet wird, so fällt das *Trimethylacetonylammoniumbromid* $(CH_3)_3(C_3H_5O)NBr$ als weifse Salzmasse aus. Das Salz zerfliefst an der Luft und löst sich in kaltem Alkohol sehr leicht; beim Einstellen der concentrirten Lösung in eine Aetheratmosphäre krystallisirt es in wohlausgebildeten, farblosen Nadeln. Bei 190° schmilzt das Salz zu einer braunen Flüssigkeit; zwischen 195 und 200° zersetzt es sich in Tetramethylammoniumbromid und ein dickes, öliges Destillat von noch nicht bestimmter Zusammensetzung. Wenn das Bromid in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin behandelt wird, so bildet sich das *Phenylhydrazon* $CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).CH_2.N(CH_3)_3Br$, das durch wiederholtes Ausfällen mit Aether krystallinisch wird und sich leicht in Wasser, viel weniger in kaltem Alkohol löst. — Wird das Trimethylacetonylammoniumbromid in wässeriger Lösung mit Bromwasser versetzt, so fällt ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich *Trimethylacetonylammoniumtribromid* $C_6H_{14}ONBr_3$, aus. Dieser entfärbt sich bei Zimmertemperatur in einigen Tagen, rasch beim Erwärmen unter Entwickelung von

---

[1]) Ber. 31, 2683—2686. — [2]) Vgl. das *Koprinchlorid* von Niemilowicz, JB. f. 1886, S. 690; sowie Furnée, Arch. Pharm. 236, 343. — [3]) JB. f. 1880, S. 714.

Bromwasserstoff und verwandelt sich in eine zerfliefsliche Krystallmasse von *Trimethylbromacetonylammoniumbromid* $(CH_3)_3(C_3H_4BrO)NBr$, welche sich aus warmem Alkohol umkrystallisiren läfst. Beim Erwärmen in wässeriger Lösung zersetzt sich dieses Salz unter Verbreitung von Trimethylamingeruch. Auch bei der Behandlung von trockenem Trimethylacetonylammoniumbromid mit Brom gelangt man über ein nicht näher untersuchtes Perbromid nur zu dem *Mono*bromderivat. Die Aufnahmefähigkeit des Acetonyls für Brom wird also durch seinen Eintritt in ein quaternäres Ammoniumsalz nicht aufgehoben, sondern nur abgeschwächt. *O. H.*

A. Hantzsch und W. Hilland. Ueber die Alkylirung des Hydroxylamins [1]). — Gegen verschiedene Alkyljodide verhält sich das Hydroxylamin ungleich. Während die Einwirkung von Aethyljodid bei der Bildung von β-Aethylhydroxylamin stehen bleibt, erzeugt das Methyljodid sofort das quaternäre Trimethylhydroxyammoniumjodid. Letztere Verbindung ist schon von Lobry de Bruyn [2]), sowie von Dunstan und Goulding [3]) dargestellt, ihre Constitution aber unrichtig gedeutet worden. Zur Darstellung der Verbindung löst man 10 g salzsaures Hydroxylamin in absolutem Methylalkohol, setzt die berechnete Menge Natriummethylat zu, filtrirt vom ausgefällten Chlornatrium ab, giebt zum Filtrat 20 g Methyljodid und erhitzt am Rückflufskühler ungefähr eine halbe Stunde lang, bis die Lösung sich durch Jodausscheidung zu bräunen beginnt. Bei der fractionirten Krystallisation scheidet sich zunächst noch Kochsalz ab; dann folgen Blättchen von basischen Hydrojodiden des Hydroxylamins, und zuletzt krystallisirt das *Trimethylhydroxyammoniumjodid*, $(CH_3)_3N(OH)J + {}^1/_2 H_2O$, in farblosen Prismen aus. Das Jodid löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; es reagirt sauer und schmilzt bei 130° unter Zersetzung. Es zersetzt sich allmählich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Abschlufs der Luft; nur in alkoholischer Lösung ist es völlig haltbar. Durch Digeriren in wässeriger Lösung mit Chlorsilber wird es in das *Chlorid* $(CH_3)_3N(OH)Cl$ übergeführt, das aus heifsem Alkohol in weifsen, bei gewöhnlicher Temperatur haltbaren, bei 218° schmelzenden und sich bei etwas höherer Temperatur zersetzenden Nadeln krystallisirt. Auf Zusatz von Platinchlorid zu seiner wässerigen Lösung scheidet sich das *Platindoppelsalz* $2[(CH_3)_3N(OH)Cl], PtCl_4 + 2H_2O$ in rhomboëderähnlichen, luftbeständigen Krystallen ab, die im Exsiccator ihr

[1]) Ber. 31, 2058—2067. — [2]) JB. f. 1894, S. 1159; f. 1896, S. 861. — [3]) JB. f. 1894, S. 1160; f. 1896, S. 415.

Krystallwasser verlieren und bei 215 bis 216° unter Zersetzung schmelzen. Das *Pikrat* scheidet sich in stark gelb gefärbten Nadeln vom Zersetzungsp. 197 bis 198° ab. Das Sulfat konnte nicht fest erhalten werden; aus seiner Lösung kann man durch Digeriren mit Baryumcarbonat das *Carbonat* bereiten, das in farblosen, durchsichtigen Tafeln krystallisirt, an der Luft zerfliefst und alkalisch reagirt. Wenn man eine wässerige Lösung des Jodides in einer Kältemischung mit frisch gefälltem Silberoxyd schüttelt und das entstandene Jodsilber durch rasches Abfiltriren entfernt, so erhält man eine stark alkalisch reagirende, an der Luft energisch Kohlensäure anziehende Lösung von *Trimethylhydroxyammoniumhydroxyd* $(CH_3)_3N(OH)_2$. Durch Aether kann die Base der wässerigen Lösung nicht entzogen werden; im Dampfstrom verflüchtigt sich ein kleiner Theil unzersetzt, wahrscheinlich als Trimethylaminoxyd $(CH_3)_3NO$; der Rest wird unter Bildung von Trimethylamin zersetzt. Die Lösung der Base wirkt sehr stark *reducirend*; sie fällt augenblicklich aus Silbersalzen Silber, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul. Die Reaction scheint der Wirkung des Wasserstoffhyperoxydes auf Silberoxyd zu entsprechen. $(CH_3)_3NO + Ag_2O = (CH_3)_3N + 2Ag + O_2$. Aber auch durch Zusatz von Alkalien zur wässerigen Lösung der Basis wird Trimethylamin gebildet und daneben vielleicht Wasserstoffhyperoxyd, bezw. nascenter Sauerstoff. Demgemäfs wirkt Trimethylhydroxyammoniumhydroxyd auf Jodkaliumlösung *oxydirend* und scheidet daraus Jod ab. Am vollständigsten wird das Ammoniumhydroxyd durch Behandlung einer alkalisch gemachten Lösung seines Jodides mit Zinkstaub in Trimethylamin übergeführt. — Versuche zur Darstellung von Trimethylaminoxyd aus Nitromethan und Zinkmethyl führten nicht zu dem beabsichtigten Resultate [1]). — Bei der Einwirkung von Aethyljodid, selbst im Ueberschufs, auf Hydroxylamin entsteht anscheinend nur das *Monoäthylhydroxyammoniumjodid* $C_2H_5NH_2(OH)J$, welches sich, aber nur in geringer Menge, in schönen Prismen vom Schmelzp. 75° isoliren läfst. Das Salz ist sehr hygroskopisch, in trockenem Zustande sehr leicht zersetzlich, in reiner alkoholischer Lösung haltbar. Die nach dem Auskrystallisiren der Prismen bleibende Mutterlauge enthält noch viel Jodid, das durch Behandlung mit Chlorsilber in das beständige, aber nicht krystallisirende *Aethylhydroxyammoniumchlorid* [2]) übergeführt werden kann. Freies β-Aethylhydroxylamin ist ebenfalls leicht

[1]) Vgl. Bewad, JB. f. 1888, S. 960. — [2]) Vgl. Behrend und Leuchs, JB. f. 1890, S. 924.

zersetzlich; denn die mit Alkali versetzte Lösung des Hydrochlorides verbreitet bald Amingeruch und verliert nach längerem Erhitzen die Fähigkeit zu reduciren. *O. H.*

Arthur Lachman. Die Beziehung von dreiwerthigem zu fünfwerthigem Stickstoff [1]). — Es wurde das Verhalten einiger secundärer Nitrosamine $R_2:N.N:O$, welche je zwei dreiwerthige Stickstoffatome von verschiedenem chemischem Charakter enthalten, gegen Chlorwasserstoffsäure, Zinkäthyl und Hydroxylamin untersucht. *Dimethylnitrosaminhydrochlorid* ist von Renouf [2]) beschrieben worden; das *Diäthylnitrosaminhydrochlorid* ist ein unter 0° erstarrendes Oel. Beide Salze sind sehr unbeständig; wenn sie im geschlossenen Rohr auf 60° erwärmt werden, so entstehen rothe Dämpfe, und beim Erkalten erscheinen Krystalle von Dimethyl- oder Diäthylammoniumchlorid. Leitet man durch *Diäthylnitrosamin* einen raschen Strom von Chlorwasserstoffgas, so zerfällt es in Diäthylammoniumchlorid und Nitrosylchlorid nach der Gleichung $(C_2H_5)_2N.NO + 2HCl = (C_2H_5)_2NH_2Cl + NOCl$. Noch unbeständiger ist das *Diphenylnitrosamin*; wenn es in trockenem Benzol gelöst und durch die Lösung eine trockene Mischung von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd geleitet wird, so entweicht die der Gleichung $(C_6H_5)_2NH(NO)Cl = (C_6H_5)_2NH + NOCl$ entsprechende Menge Nitrosylchlorid. Die Combination $R_2:N:(NO)HCl$ mit fünfwerthigem Stickstoff ist demnach sehr unbeständig und zerfällt leicht in einfachere Moleküle mit dreiwerthigem Stickstoff. — Ein Additionsproduct von Diäthylnitrosamin und Zinkäthyl konnte nicht erhalten werden. Dagegen vereinigen sich *Diphenylnitrosamin* und *Zinkäthyl* zu gleichen Molekülen, wenn sie in verdünnter Benzollösung eine Stunde lang gekocht werden. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom bleibt eine gelbe amorphe *Verbindung* zurück, welche bei 135° schmilzt, in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist und durch Wasser oder Alkohol *ohne* Gasentwickelung in Zinkhydroxyd, Diphenylamin und eine unbeständige Basis zersetzt wird. Letztere ist mit Wasserdampf etwas flüchtig und reducirt Fehling'sche Lösung; ihre Lösung in Salzsäure entwickelt beim Kochen Aethylchlorid. Wahrscheinlich ist die Basis Diäthylhydroxylamin und die Zinkäthylverbindung nach der Formel $(C_6H_5)_2:N.\overline{N:(C_2H_5)_2.O.Zn}$ constituirt. Auch darin besitzt der fünfwerthige Stickstoff nur geringe Beständigkeit. — Wenn molekulare Mengen von *Diphenylnitrosamin* und *Hydroxylamin* mit oder ohne freies Alkali in

[1]) Amer. Chem. J. 20, 283—288. — [2]) JB. f. 1880, S. 567.

methylalkoholischer Lösung gekocht werden, so entweicht Stickstoffoxydul in theoretischer Menge, und es bleibt nur Diphenylamin zurück. Doch kann die Reaction nicht nach der Gleichung $(C_6H_5)_2 N.NO + H_2N.OH = (C_6H_5)_2NH + HON:NOH$ vor sich gehen, weil man sonst in der alkalischen Flüssigkeit untersalpetrige Säure müfste nachweisen können, was nicht der Fall ist. Man mufs vielmehr die Bildung eines unbeständigen *Additionsproductes* $(C_6H_5)_2:\overset{III}{N}—\overset{V}{N}(H):O.\overset{III}{N}H.OH$ annehmen, das in Wasser, Stickoxydul und Diphenylamin zerfällt, wobei wiederum ein Stickstoffatom aus dem fünfwerthigen in den dreiwerthigen Zustand übergeht. Bekanntlich verbindet sich der Stickstoff nicht mit fünf Radicalen von gleichem chemischem Charakter [1]). Die Fünfwerthigkeit wird vielmehr durch den Contrast der gebundenen Atomgruppen bestimmt, und die Grenzen für diese Bedingung lassen sich experimentell auffinden. *O. H.*

H. Umbgrove und A. P. N. Franchimont. Das Propylnitramin, einige seiner Alkylderivate und ihre Isomeren, sowie die wahrscheinliche Existenz einer neuen Klasse von Isomeren der neutralen Nitramine [2]). — Das Propylnitramin wurde aus Dipropyloxamid [3]) nach der von den Verfassern zur Bereitung des Aethylnitramins angewandten Methode [4]) dargestellt. Das symmetrische Dipropyloxamid läfst sich leichter nitriren als sein niedrigeres Homologes. Man löst es in seinem sechsfachen Gewicht absoluter Salpetersäure und läfst die Lösung ein bis zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln unter einer Glasglocke über Kalk stehen. Dann giefst man sie in Eiswasser, neutralisirt die Säure mit Natriumcarbonat, filtrirt das ausgeschiedene weifse Pulver ab und krystallisirt es nach dem Waschen und Trocknen aus Alkohol. Das so erhaltene *Dipropyldinitrooxamid* $C_2O_2[N(NO_2)C_3H_7]_2$ bildet grofse, zu Kugeln verbundene Platten; es schmilzt bei 44°, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und leicht in Aether. Durch Ammoniakwasser wird es in Oxamid und *Propylnitramin* $O_2N.NH.C_3H_7$ zersetzt; ersteres wird abfiltrirt und aus dem Filtrat nach Verjagen des meisten Ammoniaks das Nitramin durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, der Rest desselben durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether gewonnen. Sein spec. Gew. ist 1,1046 bei 15°; im Uebrigen zeigt es die von Thomas [5]) angegebenen Eigenschaften. — Zur weiteren Prüfung

[1]) Vgl. Lachman, JB. f. 1896, S. 874. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 270—286. — [3]) Vgl. Wallach, JB. f. 1880, S. 522; Ann. Chem. 214, 312. — [4]) JB. f. 1897, S. 1537. — [5]) JB. f. 1890, S. 928.

der Regeln, welche van Erp und Franchimont[1]) für die Zersetzung gemischter neutraler aliphatischer Nitramine aufgestellt haben, bereiteten die Verfasser das Aethylpropylnitramin durch 30 stündiges Kochen von Aethylnitraminkalium mit Propyljodid und Methylalkohol. Das *Aethylpropylnitramin* $O_2N.N(C_2H_5)C_3H_7$ ist eine eigenthümlich duftende, farblose Flüssigkeit, welche bei 15° das spec. Gew. 1,028 besitzt und unter 22 mm Druck bei 108° siedet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ruhig auf; die erkaltete Lösung entwickelt beim Verdünnen mit Wasser rothe Dämpfe; wenn diese durch Kochen verjagt sind, so reducirt der mit Natron gesättigte Rückstand stark die alkalische Kupferlösung. Diese Reaction kann mit einem oder zwei Tropfen ausgeführt werden und ist für die neutralen aliphatischen Nitramine charakteristisch. — Bei der Darstellung des Aethylpropylnitramins wurde als Nebenproduct ein unter 20 mm Druck bei 65° siedender Vorlauf erhalten, den die Verfasser für ein *Isomeres des Aethylpropylnitramins* ansehen, weil er mit concentrirter Schwefelsäure lebhaft reagirt. — Wenn das Aethylpropylnitramin mit Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt wird, so bilden sich hauptsächlich salpetrige Säure, Propylamin und wahrscheinlich Aethylaldehyd. Man kann also die van Erp'sche Regel folgendermaſsen erweitern: *Die Zersetzung der gemischten gesättigten aliphatischen Nitramine durch Alkalien liefert salpetrige Säure, das Amin der schwereren und den Aldehyd der leichteren Gruppe.* — Aus den Beobachtungen, welche die Verfasser bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silberverbindungen der sauren Nitramine machten, schlieſsen dieselben, daſs sich unter diesen Umständen neben den gewöhnlichen neutralen Nitraminen und ihren schon bekannten Isomeren noch eine dritte Klasse höchst unbeständiger, mit den letztgenannten vielleicht stereoisomerer Isonitramine bilde. Bei der Reaction von Aethyljodid auf die Silberverbindung des Propylnitramins in Gegenwart von trockenem Aether wurde ein Gemenge von drei isomeren Aethylpropylnitraminen erhalten, nämlich 1. eine *Verbindung*, welche sich theilweise schon bei der Vacuumdestillation, vollständiger beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck in Stickstoff, Wasser, Aethylaldehyd und Propylaldehyd zersetzt[2]); 2. das *Aethylpropylisonitramin* $C_2H_5(C_3H_7)N_2O_2$, welches unter 16 mm Druck unzersetzt bei 58,5° siedet, bei 15° das spec. Gew. 0,9755 hat, eine

[1]) JB. f. 1894, S. 1149; f. 1895, S. 1372 ff.; f. 1896, S. 879. — [2]) Neben den Aldehyden müſste man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Propylen, bezw. Aethylen erwarten; z. B. $C_2H_5(C_3H_7)N_2O_2 = N_2 + H_2O + C_2H_4O + C_3H_6$.

essigsaure Lösung von α-Naphtylamin mit oder ohne Zusatz von Zink nicht färbt und beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr in Stickstoff, sowie wahrscheinlich Aethylalkohol und Propylaldehyd zersetzt wird; 3. endlich eine ganz kleine Menge *Aethylpropylnitramin*. — Das Reactionsproduct von Propyljodid auf das Silbersalz des Aethylnitramins verhielt sich bei der Destillation im leeren Raum ähnlich wie das vorstehend beschriebene; es entwickelte zunächst Stickstoff; dann destillirten Wasser und Propylaldehyd über. Durch wiederholte Fractionirung wurde das *Propyläthylisonitramin* $C_3H_7(C_2H_5)N_2O_2$ erhalten, das unter 20 mm Druck bei 65° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,9783 hat. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100° im geschlossenen Rohr wird es unter Bildung von Stickstoff und *Aethylaldehyd* zersetzt, entsprechend der früher aufgestellten Regel [1]), dafs bei dieser Reaction das mit Stickstoff verbundene Alkyl den Aldehyd liefert. — Durch Behandlung von Methylnitraminsilber mit Propyljodid und Aether wurde das Propylmethylisonitramin bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, wobei sich das im Ueberschufs angewandte Silbersalz schwarz färbte. Obwohl die Destillation unter 2 mm Druck bei Zimmertemperatur durch Abkühlung der Vorlage auf — 50° ausgeführt wurde, konnte in diesem Falle das leicht zersetzliche Isomere nicht erhalten werden; wahrscheinlich hatte es sich schon bei der Darstellung zersetzt und der entstandene Aldehyd das Silbersalz reducirt. Das *Propylmethylisonitramin* $C_3H_7(CH_3)N_2O_2$ hat bei 15° das spec. Gew. 1,1012 und siedet unter 18 mm Druck bei 51° ohne Zersetzung. Obgleich es selbst beim Erhitzen auf 100° kein Gas entwickelte [2]), färbte es doch essigsaures α-Naphtylamin stark. Durch Kalilauge wird es bei 100° unter Ausscheidung von Stickstoff zersetzt; Propylaldehyd entsteht dabei nicht, sondern wahrscheinlich die Zersetzungsproducte des Methylaldehyds. *O. H.*

A. P. N. Franchimont und H. Umbgrove. Die Wirkung der Schwefelsäure auf die aliphatischen Nitramine und auf ihre Isomeren [3]). — Die Verfasser untersuchten die Wirkung von 40 proc. Schwefelsäure auf die erwähnten Verbindungen mit folgenden Resultaten: 1. Die *sauren Nitramine* sowie ihre Salze mit Kalium, Quecksilber, Silber werden durch die Säure bei gewöhnlicher Temperatur *langsam* zersetzt. Von Zersetzungsproducten wurden Stickstoffoxydul und von der Aethylverbindung an aufwärts brennbare

---

[1]) JB. f. 1897, S. 1538. — [2]) Auch *Diäthylisonitramin* und *Aethylmethylisonitramin* entwickeln kein Gas beim Erhitzen gegen 100° unter gewöhnlichem Druck. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 287—295.

Gase nachgewiesen; sie scheinen also denen zu entsprechen, welche van Erp[1]) beim Kochen von Hexylnitramin mit 2 proc. Schwefelsäure bekam. Man kann daraus schliefsen, dafs aus allen Metallverbindungen das saure Nitramin durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Langsamkeit der Zersetzung erklärt sich vielleicht dadurch, dafs unter dem Einflusse der Schwefelsäure der Wasserstoff allmählich von dem Stickstoff nach dem Sauerstoff herüberwandert, wodurch die ursprüngliche Verbindung $C_nH_{2n+1}.NH.NO_2$ oder $C_nH_{2n+1}.\overbrace{\underbrace{NH-N}_{O}}^{O}$ in die tautomere Form $C_nH_{2n+1}.N:N(:O).OH$ oder $C_nH_{2n+1}.\underbrace{N.O.N}.OH$ von der Structur der neutralen Isonitramine überginge. 2. *Neutrale Nitramine* (deren beide Alkyle an Stickstoff gebunden sind) werden durch 40 proc. Schwefelsäure *nicht verändert*. Beim Erwärmen lösen sie sich auf, scheiden sich aber beim Abkühlen unzersetzt wieder ab. 3. Die *neutralen Isonitramine* werden durch 40 proc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur *viel leichter* als die sauren Nitramine *zersetzt*. Die Producte sind Stickstoffoxydul und zwei Alkohole; davon kann derjenige, welcher von dem an Stickstoff gebundenen Alkyl abstammt, gleichzeitig einen ungesättigten Kohlenwasserstoff liefern, ausgenommen wenn das Alkyl Methyl ist. Die Constitution der Isonitramine wird durch die Formeln ausgedrückt:

$$C_nH_{2n+1}N:N(:O).OC_mH_{2m+1} \text{ oder } C_nH_{2n+1}\overbrace{N.O.N}.OC_mH_{2m+1}.$$

O. H.

Wilhelm Traube. Ueber Synthesen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Hülfe des Stickoxyds[2]). — In mehreren seit 1894 veröffentlichten Arbeiten[3]) hat Verfasser gezeigt, dafs die Fähigkeit des Stickoxyds, mit organischen Verbindungen zu reagiren, nicht auf einige früher beobachtete Fälle beschränkt ist, sondern dafs es auf eine grofse Anzahl organischer Verbindungen einwirkt. Es hat sich ergeben, dafs fast alle die Körper, welche durch salpetrige Säure sich in Isonitrosoverbindungen überführen lassen, auch mit Stickoxyd reagiren. Die Reaction verläuft aber nur bei Gegenwart eines Alkalis und ist eine Additionsreaction. Es werden 2 oder 4 Mol. Stickoxyd von 1 Mol. des reagirenden Körpers direct aufgenommen, wobei eine Ersetzung eines oder zweier am Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome durch eine resp. zwei

---

[1]) JB. f. 1895, S. 1371. — [2]) Ann. Chem. 300, 81—128. — [3]) JB. f. 1894, S. 1160, 1161; f. 1896, S. 882, 886, 888.

Gruppen N_2O_2H stattfindet. Die gebildeten Verbindungen werden, wegen ihrer Isomerie mit den Nitraminen, *Isonitramine* genannt. Die Isonitramine sind in freiem Zustande verhältnifsmäfsig labil, als Natriumsalze haltbar. Verfasser bespricht in vorliegender Abhandlung zunächst die allgemeinen Resultate seiner früheren Untersuchungen auf diesem Gebiete und berichtet dann über die Einwirkung von Stickoxyd auf Nitroparaffine und auf Ketone. Die erstgenannten werden in absolut alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Natriumäthylat vermischt und der Einwirkung von Stickoxyd in einem für diesen Zweck construirten Apparate ausgesetzt, wobei die Natriumsalze der Nitroalkylisonitramine sich ausscheiden. *Nitroäthylisonitramin*, $CH_3.CH(NO_2).N_2O_2H$. Das hygroskopische, leicht zersetzliche Natriumsalz wurde nicht rein erhalten. Das beständigere wasserunlösliche *Baryumsalz*, $C_3H_5N_3O_4Ba$, wurde analysirt. Von Mineralsäuren wird es unter Entwickelung von Stickoxyd in Aethylnitrolsäure übergeführt. Das Natriumsalz des *Nitropropylisonitramins*, $C_2H_5.CH(NO_2).N_2O_2H$, krystallisirt in Nädelchen. Das *Nitropentylisonitrosamin*, $C_4H_9.CH(NO_2).N_2O_2H$, wurde in Form seines Baryumsalzes analysirt. Sämmtliche Salze dieser Verbindungen sind explosiv. — In den Ketonen werden bei Einwirkung von Stickoxyd meistens zwei Wasserstoffatome durch zwei N_2O_2H ersetzt, wonach das primäre Product von Wasser gespalten wird. Aus Aceton, Mesityloxyd, Methylisopropylketon, Acetophenon und Dimethylacetessigester entsteht das früher [1]) beschriebene *Methylendiisonitramin*, $CH_2(N_2O_2H)_2$. Krystallisirt rhombisch (gemessen). Die Salze enthalten 2 Aeq. Metall, aber auch saure Salze wurden erhalten. *Primäres Kaliumsalz*, $CH_3N_4O_4K$, ist schwer löslich. Aus dem Silbersalze werden mit Alkyljodiden leicht Ester gewonnen. Diese treten bei den hierher gehörigen Verbindungen allgemein in zwei Formen auf, als farblose, leicht krystallisirende α-Ester und gelbe, schwieriger krystallisirende β-Ester. *Dimethylester* des Methylendiisonitramins, $CH_2(N_2O_2CH_3)_2$. Der α-Ester krystallisirt rhombisch (gemessen) und schmilzt bei 134°, der β-Ester schmilzt bei 74°. Der *Diäthylester*, $CH_2(N_2O_2C_2H_5)_2$, ist nur in der α-Form krystallisirt, Schmelzp. 82°. Der β-Ester wird von Säuren leicht zersetzt. *Aethylidendiisonitramin*, $CH_3.CH(N_2O_2H)_2$, wird sowohl aus Diäthylketon, wie Methyläthylketon gewonnen. Das *Bleisalz*, $C_2H_4N_4O_4Pb$, wurde analysirt. Die α-Form des *Dimethylesters*, $CH_3.CH(N_2O_2CH_3)_2$, krystallisirt rhombisch (gemessen), Schmelzp. 75°. *Propylidendiisonitramin*, $C_2H_5.CH(N_2O_2H)_2$, wurde

[1]) JB. f. 1894, S. 1161.

aus Dipropylketon und Methylpropylketon dargestellt. Der Methylester (α-Form) krystallisirt monoklin (gemessen) und schmilzt bei 56°. *Benzylidendiisonitramin*, $C_6H_5 . CH(N_2O_2H)_2$, entsteht aus Methylbenzylketon oder Phenylessigester. Der *Dimethylester*, rhombisch (gemessen), schmilzt bei 152°, der *Diäthylester* bei 133°. Das Benzoylaceton reagirt merklich langsamer mit Stickoxyd. Es bildet sich aus seiner Natriumverbindung das Natriumsalz des *Isonitraminbenzoylacetons*, $C_6H_5 . CO . CH(N_2O_2H) . CO . CH_3$. Aus der mit Natriumäthylat versetzten Lösung des Benzylcyanids entsteht bei Einwirkung von Stickoxyd *Diisonitraminbenzylcyanid*, $C_6H_5 . C(CN)(N_2O_2H)_2$, welches gegen Säuren äufserst empfindlich ist. Seine Salze werden schon in der Kälte von Essigsäure völlig zersetzt, unter Bildung von Isonitrosobenzylcyanid. *Ht.*

Wl. Gulewitsch. Ueber Neurin und einige Verbindungen desselben [1]). — Das Neurin wurde nach A. W. Hofmann [2]) aus Trimethylamin und Aethylenbromid dargestellt. Bezüglich der Eigenschaften des als Zwischenproduct entstehenden *Trimethylbromäthylammoniumbromides* $(CH_3)_3(C_2H_4Br)NBr$ werden die Angaben von Bode [3]) und Nothnagel [4]) bestätigt. Das *Neurin* $(CH_3)_3(C_2H_3)NOH$ treibt schon in der Kälte Ammoniak aus seinen Salzen aus; gegen die Salze der Schwermetalle verhält es sich wie ein starkes Alkali; auch verhindert es die Coagulation des Eiweifses beim Kochen. *Neurinchlorid* $(CH_3)_3(C_2H_3)NCl$ giebt mit den nachstehenden Reagentien Niederschläge in viel verdünnteren Lösungen als Cholinchlorid. Neurinchlorid wird durch Phosphormolybdänsäure und durch *Phosphorwolframsäure* [5]) gefällt, ferner durch Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumzinkjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, durch Bromwasser, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Gerbsäure, Pikrinsäure. Ueber Beschaffenheit der Niederschläge und Verdünnungsgrenze der sie erzeugenden Lösung enthält das Original eingehende Angaben. Quecksilbercyanid giebt keinen Niederschlag. — *Neurinpikrat* $(CH_3)_3(C_2H_3)N . O . C_6H_2(NO_2)_3$ krystallisirt aus heifsem Wasser in federartig gruppirten, langen, goldgelben Nadeln, welche unter dem Mikroskop als parallele Aggregate von engen, schiefen Tafeln erscheinen. Es schmilzt unter starker Zersetzung bei 263 bis 264°, löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in warmem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Chloroform und gar nicht in Aether, Benzol, Petroleum-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 175—188. — [2]) JB. f. 1858, S. 338. — [3]) JB. f. 1892, S. 1130. — [4]) JB. f. 1894, S. 1171. — [5]) Entgegen der Angabe von Brieger, Ptomaine, Berlin 1885, S. 35.

äther. Bei 23° lösen 100 Thle. Wasser 1,09 Thle. Salz. *Neurinplatinchlorid* $2\,C_5H_{12}NCl, PtCl_4$ krystallisirt in regulären Oktaëdern, mit Würfel combinirt, nach den Oktaëderflächen vollkommen spaltbar, und schmilzt unter Zersetzung bei 195,5 bis 198°. Bei 20,5° lösen 100 Thle. Wasser 2,66 Thle Salz. *Neuringoldchlorid* $C_5H_{12}NCl, AuCl_3$ krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben, langen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 228 bis 232°. Bei 21,5° lösen 100 Thle. Wasser 0,297 Thle. Salz. In heifsem Wasser und in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. — Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Neurinchlorid und Quecksilberchlorid entsteht als krystallinischer Niederschlag ein Gemenge zweier *Quecksilberchloridverbindungen*, welche nur durch umständliche fractionirte Krystallisation zu trennen sind. Die leichter lösliche Verbindung $C_5H_{12}NCl, HgCl_2$ scheidet sich in parallelen Aggregaten von sehr engen und ziemlich langen, prismatischen, farblosen, wenig durchsichtigen, sehr zerbrechlichen Krystallen aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 198,5 bis 199,5° und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Die schwerer lösliche Verbindung $C_5H_{12}NCl, 6\,HgCl_2$ krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen, matten, sehr zerbrechlichen Tafeln des asymmetrischen Systems; vollständige Messung im Original. Schmelzp. 230,5 bis 234° unter Zersetzung. — Verdünnte wässerige Lösungen von Neurin werden beim Kochen nicht zersetzt; aus concentrirten Lösungen entweicht dabei Trimethylamin. In verdünnter wässeriger Lösung zersetzt sich das Neurin nicht beim Kochen mit Barytwasser und in alkoholischer nicht mit Natriumalkoholat in der Kälte. Neurinchloridlösung kann ohne Zersetzung mit verdünnter Salzsäure eingedampft werden, und Neurinplatinchlorid geht keineswegs beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Cholinplatinchlorid über [1]. *O. H.*

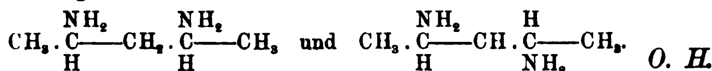
A. Ellinger. Bildung von Putrescin (Tetramethylendiamin) aus Ornithin [2]. — Durch die Beobachtung von E. Schulze und Winterstein [3], dafs Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser in Harnstoff und Ornithin [4] zerfällt, ist für letzteres die Constitutionsformel $H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ wahrscheinlich gemacht worden. Verfasser erbringt jetzt den Nachweis, dafs das *Ornithin* thatsächlich *α,δ-Diamidovaleriansäure* ist. Bei der durch ein wenig faulenden Pankreas eingeleiteten Fäulnifs geht es nämlich unter Abspaltung von Kohlensäure in *Tetramethylendiamin* [5])

---

[1]) Gegen Liebreich, JB. f. 1869, S. 658. — [2]) Ber. 31, 3183—3186. — [3]) JB. f. 1897, S. 2320. — [4]) Jaffé, JB. f. 1877, S. 978; f. 1878, S. 831. — [5]) Vgl. Udranszky u. Baumann, JB. f. 1889, S. 2179.

über. — Durch diesen Versuch ist nun die von Brieger[1]) zuerst beobachtete Entstehung von Putrescin bei der Eiweifsfäulnifs aufgeklärt. Der Weg vom Eiweifs zum Putrescin führt über Arginin und Ornithin. Aus letzterem entsteht wahrscheinlich auch die δ-Amidovaleriansäure[2]). Da diese aber, wie Schotten[3]) gezeigt hat, schon beim Erhitzen in Wasser und Oxypiperidin übergeht, so wird die Entstehung von Pyridinderivaten aus Eiweifsstoffen[4]) verständlich, ohne dafs im Eiweifsmolekül selbst ein vorgebildeter Pyridinkern angenommen werden mufs. *O. H.*

C. Harries und T. Haga. Ueber die beiden inactiven 2,4-Diaminopentane[5]). — Wenn Acetylacetondioxim mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze reducirt wird, so entsteht als Hauptproduct ein *2,4-Diaminopentan*, welches unter 11 bis 12 mm Druck bei 41 bis 42° als wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet. Das *Hydrochlorid* $C_5H_{10}(NH_3Cl)_2$ krystallisirt in langen Prismen. Das *Diacetylderivat* bildet grofse Prismen vom Schmelzp. 163° und ist in Aether fast unlöslich. Das *Dibenzoylderivat* $C_5H_{10}(NH.CO.C_6H_5)_2$ krystallisirt in Blättchen vom Schmelzp. 189°. Bei der Reduction des Acetylacetondioxims mit Natriumamalgam und 80 proc. Essigsäure in der Kälte entsteht ein Gemisch des eben beschriebenen mit einem *anderen 2,4-Diaminopentan*. Die Trennung derselben wurde mittelst der Diacetylverbindungen bewirkt, wovon die bereits beschriebene gut krystallisirt, die neue aber nur als Syrup erhalten wurde. Letzterer wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 160° wieder in Essigsäure und das *Hydrochlorid* der Base zerlegt, das beim Eindampfen als zerfliefsliche Masse zurückbleibt. Die daraus dargestellte *Dibenzoylverbindung* $C_5H_{10}(NH.CO.C_6H_5)_2$ krystallisirt in feinen, langen Nadeln und schmilzt ebenfalls bei 189 bis 190°. Trotzdem ist sie von der erstbeschriebenen verschieden; denn eine Mischung gleicher Theile der Dibenzoylderivate schmilzt schon bei 158°. Die zweite Base siedet unter 9 bis 10 mm Druck bei 29 bis 30°. Die sterische Verschiedenheit der beiden Diamine wird durch folgende zwei Formeln ausgedrückt:



$$CH_3.\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}—CH_2.\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}—CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3.\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}—CH.\overset{H}{\underset{NH_2}{C}}—CH_3.$$ *O. H.*

Bruno Grützner. Ueber Verbindungen des Hexamethylentetramins (Urotropins) mit anorganischen Säuren und Metall-

[1]) Ptomaine, Berlin 1885. — [2]) E. u. H. Salkowski, JB. f. 1883, S. 1360; Gabriel u. Aschan, JB. f. 1891, S. 2192. — [3]) JB. f. 1888, S. 1043. — [4]) Vgl. z. B. R. Cohn, JB. f. 1896, S. 1972. — [5]) Ber. 31, 550—551.

salzen [1]). — Das *Hexamethylenamin* [2]) wurde durch Eindampfen einer Formaldehydlösung mit überschüssigem Ammoniak dargestellt, durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol und Abwaschen mit Aether gereinigt. Es ist dann ein blendend weifses Krystallpulver von eigenartig süfsem Geschmack. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung des Hexamethylentetramins giebt beim Erwärmen eine beträchtliche Abscheidung, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Säuren gegenüber verhält es sich in der Regel als einsäurige Base; es entspricht in seinem Verhalten dem Ammoniak oder einer Aminbase, fällt aus neutralen Metallsalzen basische Salze aus und vermag sich sowohl als freies Amin wie als Salz mit einer Reihe von Metallsalzen zu krystallisirten Doppelverbindungen zu vereinigen. Es wurden folgende Verbindungen untersucht: Das *Hydrobromid* $C_6H_{12}N_4, HBr$ fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure in feinen, weifsen Krystallnadeln und löst sich in Wasser aufserordentlich leicht mit saurer Reaction. Das *Hydrojodid* $C_6H_{12}N_4, HJ$ ist in Wasser leicht löslich, aber sofort unter Jodabspaltung zersetzlich. Das *Arsenat* $C_6H_{12}N_4, H_3AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$ fällt beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen seiner Bestandtheile als seidenglänzender krystallinischer Niederschlag; in Wasser ist es aufserordentlich leicht löslich. — *Hexamethylenaminsilbernitrat* $C_6H_{12}N_4, AgNO_3$ fällt in Form von glitzernden mikroskopischen rhombischen Täfelchen aus, wenn man zu überschüssiger verdünnter Silbernitratlösung eine verdünnte wässerige Lösung von Hexamethylenamin fügt. Das Salz ist sehr wenig lichtempfindlich und löst sich in Wasser mit neutraler Reaction auf. Beim Zusammenbringen molekularer Mengen von Silbernitrat und Hexamethylenamin in Gegenwart von Salpetersäure entsteht ein mikrokrystallinischer Niederschlag, anscheinend ein Gemenge von $C_6H_{12}N_4, HNO_3, AgNO_3$ mit $C_6H_{12}N_4, AgNO_3$. *Hexamethylenamindiquecksilberchlorid* $C_6H_{12}N_4, 2HgCl_2$ bildet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen der Bestandtheile als weifser, mikrokrystallinischer, aus spiefsigen Nadeln bestehender Niederschlag, der in trockenem Zustand beim Reiben stark elektrisch wird, sich in kaltem Wasser nur wenig löst und durch kochendes zersetzt wird. *Hexamethylen-*

---

[1]) Arch. Pharm. 236, 370—381. — [2]) Frühere Literatur: JB. f. 1860, S. 428; f. 1867, S. 500; f. 1875, S. 463; f. 1877, S. 518; f. 1883, S. 642, 1602; f. 1884, S. 1024; f. 1885, S. 1164; f. 1886, S. 521, 704; f. 1887, S. 741, 1345; f. 1888, S. 121, 1000, 1001, 1003; f. 1889, S. 2450; f. 1890, S. 933, 1276; f. 1891, S. 840; f. 1892, S. 1103; f. 1893, S. 931; f. 1894, S. 1149, 1157, 1158; f. 1895, S. 1387—1401; f. 1897, S. 1388, 1546—1549.

quecksilberchlorid $C_6H_{12}N_4$, $HgCl_2$ fällt bei der Vereinigung alkoholischer Lösungen von molekularen Mengen der Bestandtheile als kleinkrystallinisches, schweres, beim Reiben nicht elektrisch werdendes Pulver aus. *Salzsaures Hexamethylenaminquecksilberchlorid* $2(C_6H_{12}N_4, HCl)$, $3HgCl_2$ ist ein voluminöser, seidenglänzender, aus mikroskopischen monoklinen Säulen bestehender Niederschlag, der beim Zusammenbringen von Hexamethylenaminhydrochlorid und Sublimat in wässerig-alkoholischer Lösung entsteht und sich in warmem Wasser mit saurer Reaction auflöst. *Hexamethylenaminquecksilberjodid* $C_6H_{12}N_4$, HgJ_2 fällt beim Eingiefsen einer alkoholischen Quecksilberjodidlösung in eine alkoholische Lösung der Base in Gestalt feiner, glänzender, weifser Nadeln aus. Mit Wasser wird das Pulver gelb; Salzsäure scheidet Jodquecksilber ab. *Quecksilbercyanidverbindung*, wahrscheinlich $C_6H_{12}N_4$, $2Hg(CN)_2$, aus molekularen Mengen ihrer Bestandtheile in wässeriger Lösung entstehende krystallinische Ausscheidung, läfst unter dem Mikroskop hexagonale Pyramiden erkennen und löst sich in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction. *Kupfer*salze, sowie die Salze der *Eisen*gruppe geben mit Hexamethylenamin Niederschläge von basischen Metallsalzen, jedoch keine Aminverbindungen. — *Hexamethylenaminmagnesiumchlorid* $2C_6H_{12}N_4$, $MgCl_2 + 9H_2O$ fällt aus wässerig-alkoholischen Lösungen der Bestandtheile als krystallinisches Pulver, das aus Wasser in triklinen Prismen krystallisirt. *Salzsaures Hexamethylenaminchlorzink* $C_6H_{12}N_4HCl$, $ZnCl_2$ scheidet sich aus salzsäurehaltiger Lösung von Hexamethylenamin und Zinkchlorid in zugespitzt nadelförmigen, rosettenartig gruppirten Kryställchen aus. Die wässerige Lösung reagirt sauer. *Salzsaures Hexamethylenamincadmiumchlorid* $C_6H_{12}N_4HCl$, $CdCl_2 + H_2O$ wird auf gleiche Weise wie das Zinksalz dargestellt, krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, löst sich schwer in kaltem und leichter in warmem Wasser. — Wismuthchlorür, Antimonchlorür und Zinnchlorür geben in salzsäurehaltiger Lösung mit Hexamethylenamin krystallisirte, jedoch sehr leicht zersetzliche Fällungen. *O. H.*

K. Hock in Aschaffenburg. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus Gerbsäuren und Hexamethylentetramin. [D. R.-P. Nr. 95186] [1]). — Wässerige Lösungen von *Hexamethylentetramin* oder dessen Componenten (Formaldehyd und Ammoniak) geben mit wässerigen *Gerbstoff*-(Tannin-)lösungen weifse Fällungen, welche auf 1 Mol. Tetramin 3 bis 6 Mol. Tannin (bezw. Gerbstoff)

---

[1]) Patentbl. 19, 26.

enthalten. Diese Fällungen sind in viel Wasser, sowie in Alkohol löslich, leicht schmelzbar und besitzen einen adstringirenden Geschmack; sie verlieren indefs diese Eigenschaften, wenn man sie für sich oder bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Glycerin) auf 100 bis 110° erhitzt. *Sd.*

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Wl. Gulewitsch. Ueber Cholin und einige Verbindungen desselben[1]). — Verfasser war bemüht, einige wichtigere Verbindungen des Cholins eingehend zu charakterisiren, um eine Methode ausfindig zu machen, welche den Nachweis kleiner Mengen Neurin neben gröfseren Mengen Cholin gestattet. Das Cholin wurde synthetisch aus Glycolchlorhydrin und Trimethylamin dargestellt. Ausbeute an Chlorid 61 Proc. Das *freie Cholin* scheint eine syrupartige Flüssigkeit zu sein, zieht aber leicht Kohlensäure an und wird krystallinisch. Verfasser beschreibt ausführlich die Eigenschaften (Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt, Krystallform u. s. w.) des *Cholinhydrochlorids*, $C_5H_{14}NOCl$, *Cholinpikrats*, $C_5H_{14}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3$, *Cholinplatinchlorids*, $(C_5H_{14}NOCl)_2, PtCl_4$, *Cholingoldchlorids*, $C_5H_{14}NOCl, AuCl_3$, und *Cholinquecksilberchlorids*, $C_5H_{14}NOCl, 6HgCl_2$, welche alle bereits bekannt sind. Die Platinchloridverbindung krystallisirt monoklin (gemessen), das Quecksilberchloridsalz hexagonal (gemessen). Das letztgenannte erwies sich, entgegen der Angabe von Brieger, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. Bei der Untersuchung der Reactionen verschiedener Reagentien auf Cholinhydrochlorid und ihre Empfindlichkeit fand Verfasser, dafs Cholin durch Gerbsäure fällbar ist, und dafs bei dieser Reaction nicht, wie Brieger angiebt, eine qualitative Verschiedenheit von Neurinhydrochlorid zu beobachten ist. Durch Alkalien wird Cholin nicht verändert. Die Angabe von Gram, dafs Cholinverbindungen beim Erwärmen mit Salzsäure in Neurinverbindungen übergehen, wird vom Verfasser widerlegt. *Ht.*

Ludwig Knorr und Hermann Matthes. Ueber das Aethanolmethylamin und Diäthanolmethylamin[2]). — Diese beiden Basen wurden von Knorr[3]) früher aus Aethylenchlorhydrin dargestellt, jedoch nicht ganz rein erhalten. Die Verfasser bereiteten

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 513—541. — [2]) Ber. 31, 1069—1072. — [3]) JB. f. 1889, S. 1003.

sie in reinem Zustand aus Aethylenoxyd[1]). Dieses wird unter starker Abkühlung in wässerige Methylaminlösung eingetragen. Dabei entstehen Aethanolmethylamin und Diäthanolmethylamin neben einander, von dem ersteren um so mehr, je gröfser der Ueberschufs des angewandten Methylamins ist. Die Reactionsproducte werden durch fractionirte Destillation getrennt. Das *Aethanolmethylamin* $HO.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ ist ein farbloses, ziemlich dickflüssiges, stark basisches Oel von eigentümlichem, an Häringslake erinnerndem Geruch. Es zieht Wasser und Kohlensäure aus der Luft begierig an, greift Kupfer, Kork und die Epidermis ziemlich stark an, raucht an der Luft, mischt sich in jedem Verhältnifs mit Wasser, Alkohol und Aether und wird durch Aetzkali aus concentrirten wässerigen Lösungen als Oel abgeschieden. Mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig. Siedep. 159° unter 747 mm Druck; spec. Gew. $d^{20} = 0{,}9370$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4385$. Mit Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid entstehen charakteristische Niederschläge. Pikrinsäure fällt nur aus sehr concentrirter wässeriger Lösung das *Pikrat* $C_3H_9NO, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ in Form feiner, verfilzter, bei 148 bis 150° schmelzender Nadeln, die in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich sind. Das *Hydrochlorid* ist ein weifses, zerfliefsliches Krystallpulver. Das *Chloraurat*[2]) $C_3H_9NO, HCl, AuCl_3$ krystallisirt in ziemlich leicht löslichen Prismen vom Schmelzp. 145 bis 146°. Das *Chlorplatinat* $2(C_3H_9NO, HCl), PtCl_4$ krystallisirt in derben Tafeln vom Zersetzungspunkt 125 bis 130° und löst sich sehr leicht in Wasser. — Das *Diäthanolmethylamin* $CH_3N(CH_2.CH_2OH)_2$ ist ein dickflüssiges, farbloses, stark basisches Oel von schwachem Geruch. Es zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, mischt sich mit Wasser und Alkohol, löst sich aber sehr wenig in Aether. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig; die Haut und einige Metalle greift es stark an; sein Dampf raucht an der Luft. Siedep. 246 bis 248° unter 747 mm Druck; spec. Gew. $d^{20} = 1{,}0377$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4678$. Mit den oben genannten Alkaloidreagentien giebt die Base Niederschläge. Das *Pikrat* $C_5H_{13}NO_2, C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt in feinen, verfilzten, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln, welche sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Das *Hydrochlorid* $C_5H_{13}NO_2, HCl$ ist eine hygroskopische, krystallinische Masse. Das *Chloraurat* $C_5H_{13}NO_2HCl, AuCl_3$ krystallisirt in schief abgeschnittenen, sehr leicht löslichen,

[1]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1555. — [2]) Vgl. Freund, JB. f. 1897, S. 2374.

bei 101 bis 102° schmelzenden Prismen. Das *Chlorplatinat*[1] $2(C_5H_{13}NO_2HCl), PtCl_4$ bildet rhomboidische Prismen, welche bei 145° sintern, sich zwischen 148 und 150° zersetzen, sich in Wasser sehr leicht und in Alkohol ziemlich schwer lösen. *O. H.*

Ludwig Knorr und Werner Schmidt. Ueber Alkoholbasen aus Aethylaminen[2]). — Bei der Vereinigung von Aethylenoxyd und Aethylamin in concentrirter wässeriger Lösung unter starker Abkühlung entsteht eine Mischung von Aethanoläthylamin und Diäthanoläthylamin, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Mit äquimolekularen Mengen der Componenten entstehen ungefähr gleich grofse Mengen der beiden Producte, mit überschüssigem Aethylamin mehr von der secundären, mit überschüssigem Aethylenoxyd mehr von der tertiären Base. *Aethanoläthylamin* $C_2H_5.NH.CH_2.CH_2OH$ ist ein farbloses, stark basisches Oel von schwachem Geruch; seine Dämpfe rauchen stark an der Luft. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich leicht, und mit Wasserdampf destillirt es sehr langsam über. Siedep. 167 bis 169° unter 751 mm Druck; spec. Gew. $d_4^{20} = 0{,}914$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}444$. Mit einigen Alkaloidreagentien giebt die Base charakteristische Niederschläge. Wird das Nitrat derselben mit Kaliumwismuthjodid versetzt, so fallen dunkelrubinrothe, glänzende Prismen vom Schmelzp. 170° aus. Das *Pikrat* $C_4H_{11}NO, C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt in leicht löslichen, hellgelben, monoklinen Prismen und schmilzt bei 125 bis 127°. Das *Hydrochlorid* fällt aus ätherischer Lösung der Base beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in farblosen, glänzenden, an der Luft alsbald zerfliefsenden Nadeln aus. Das *Golddoppelsalz*, $C_4H_{11}NO, HCl, AuCl_3$ krystallisirt in leicht löslichen, hellgelben, bei 127° schmelzenden Nadeln. Das äufserst hygroskopische *Platindoppelsalz* $2(C_4H_{11}NO, HCl), PtCl_4$ verwandelt sich unter Alkohol in kleine, flächenreiche, dunkel-orangegelbe Krystalle und schmilzt bei 146°. — *Diäthanoläthylamin* $C_2H_5.N(CH_2.CH_2OH)_2$ ist ein blafs-gelbliches Oel von schwach ammoniakalischem Geruch; es zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an; seine Dämpfe rauchen stark an der Luft; mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht, in Aether schwer. Siedep. 251 bis 252° unter 750 mm Druck; spec. Gew. $d_4^{20} = 1{,}0135$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4663$. Mit einigen Alkaloidreagentien giebt es Niederschläge. In der salpetersauren Lösung der Base bringt Kaliumwismuthjodid eine amorphe, ziegelrothe Fällung

[1]) Vgl. auch Moley, JB. f. 1880, S. 518. — [2]) Ber. 31, 1072—1077.

vom Schmelzp. 154 bis 156° hervor. Das leicht lösliche *Pikrat* $C_6H_{15}NO_2, C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt in citronengelben Tafeln, Prismen oder Nadeln und schmilzt bei 100 bis 101°. Das *Hydrochlorid* bildet farblose, an der Luft sofort zerfliefsende Krystallblättchen. Das *Golddoppelsalz* $C_6H_{15}NO_2, HCl, AuCl_3$ krystallisirt in grofsen, hellorangegelben Prismen, löst sich leicht in heifsem Wasser und schmilzt nach vorhergegangenem Sintern bei 81°. Das *Platindoppelsalz* $2(C_6H_{15}NO_2, HCl), PtCl_4 + H_2O$ krystallisirt aus stark eingeengter wässeriger Lösung in orangegelben, flachen rhombischen Prismen; es ist sehr hygroskopisch, schmilzt wasserhaltig bei 49 bis 50° und wasserfrei bei 108 bis 110°. Das *Diäthanoldiäthylammoniumjodid* $(C_2H_4OH)_2N(C_2H_5)_2J$, durch Vereinigung des Diäthanoläthylamins mit Aethyljodid in der Kälte bereitet, erscheint nach dem Auswaschen mit Alkohol in blendend weifsen, glänzenden Krystallschuppen vom Schmelzp. 212 bis 214°. Am Schlusse der Abhandlung sind in zwei Tabellen die Eigenschaften der Aethanolderivate des Ammoniaks, Methylamins und Aethylamins zusammengestellt. *O. H.*

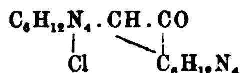
L. Knorr in Jena. Verfahren zur Abscheidung von reinen, trockenen Alkoholbasen (Hydraminen) durch fractionirte Destillation ihrer Lösungen. [D. R.-P. Nr. 97102][1]. — Entgegen der allgemein verbreiteten Meinung, dafs die *Hydramine* nicht unzersetzt destillirbar seien, wurde gefunden, dafs alle drei *Oxäthylaminbasen* in reinem Zustande unzersetzt destilliren und sich durch fractionirte Destillation eine Trennung vornehmen läfst. Der Siedepunkt des *Oxäthylamins* liegt bei 171°, der des *Dioxäthylamins* bei 217 bis 218° und der des *Trioxäthylamins* (bei 150 mm Druck) bei 277 bis 279°. Die Reactionsmasse aus Aethylenchlorhydrin wird mit Aetzkali genau neutralisirt und dann destillirt. Man kann nach diesem Verfahren auch die substituirten Oxäthylamine rein darstellen. *Sd.*

K. Chiari. Ueber das γ-Amino-$\alpha\beta$-Propylenglycol[2]. — Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung des betreffenden Aminglycols benutzte Verfasser Acetylallylamin, dessen Dibromid sich mit Wasser aufserordentlich glatt im Sinne der Gleichung: $CH_2Br.CHBr.CH_2.NH(C_2H_3O) + 3H_2O = CH_2OH.CHOH.CH_2NH_2 + C_2H_4O_2 + 2HBr$ umsetzt. *Acetylallylamin* ist eine dünnflüssige, knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die unter 17 mm Druck bei 118 bis 119° siedet. Sein *Dibromid*, in Tetrachlorkohlenstoff-

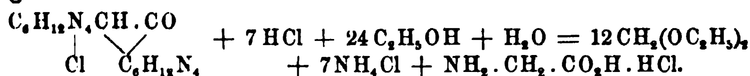
[1]) Patentbl. 19, 377. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 571—583; Wien. Akad. Ber. 107, 625—637.

lösung bereitet, krystallisirt aus Essigäther in Blättchen, die bei 134° schmelzen. Durch längeres Kochen mit Wasser am Rückfluſs (100 g Bromid in 4 Litern Wasser) geht es in das *γ-Amino-αβ-Propylenglycol*, $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.NH_2$, über, einen hygroskopischen, nicht destillirbaren Syrup, in Alkohol und Wasser leicht löslich, in anderen Solventien unlöslich. Giebt mit Säuren zerflieſsliche, nicht krystallisirende Salze. Analysirt wurde das *Chloroplatinat*, $(C_3H_7O_2.NH_2.HCl)_2, PtCl_4$. Salpetrige Säure führt den Alkohol in das Glycerin über. Bei Einwirkung von Aethyljodid bildet sich nicht das Diäthylderivat [1]), sondern das *Aethylaminopropylenglycol*, $C_3H_5(OH)_2.NH.C_2H_5$, welches unter 18 mm Druck bei 141 bis 142° siedet und ein flüssiges *Acetylderivat*, $C_3H_5(OC_2H_3O)_2.NH.C_2H_5$, liefert. — Ein Versuch, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetylallylamindibromid das Aminoallylen zu gewinnen, führte nicht zu diesem, sondern zu einem flüssigen Producte $C_6H_{12}N_2O$ oder $C_6H_{11}NO_2$. *Ht.*

Paul Bourcet. Synthese des Glycocolls [2]) — Hartung [3]) hat aus Hexamethylenamin und Aethylmonochloracetat die Verbindung



dargestellt. Aus dieser läſst sich nach der Methode von Delépine [4]), durch Behandlung mit Salzsäure und Alkohol, Glycocoll gewinnen:



36,5 g der Verbindung werden mit 120 g Alkohol und 80 g reiner Salzsäure bis zum Kochen erhitzt. Es bilden sich zwei Schichten, die obere ist Diäthylformal, welches verjagt wird, die untere enthält Salmiak in einer Lösung von *salzsaurem Glycocoll*. Man filtrirt, dampft ein und reinigt das Glycocollsalz durch mehrmaliges Ausziehen mit Alkohol. *Ht.*

Edmund C. Shorey. Nachschrift über das Zuckerrohramid [5]). — Verfasser berichtigt einige Angaben in seiner früheren Abhandlung [6]) über diesen Gegenstand. Er hat jetzt sicher nachweisen können, daſs der Hauptträger des Amidstickstoffes im Zuckerrohr Glycocoll ist. Es läſst sich nämlich das früher isolirte Amid durch Benzoylchlorid in Hippursäure überführen. *Ht.*

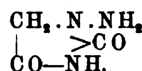
[1]) Roth, JB. f. 1872, S. 1099. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 1005—1006. — [3]) JB. f. 1892, S. 1104. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 13, 356; JB. f. 1895, S. 1393 ff. [5]) Ann. Chem. Soc. J. 20, 133—137. — [6]) JB. f. 1897, S. 1562.

H. Sielaff. Ueber Alkylirung der Isonitraminfettsäuren[1]). — Bei der Umsetzung zwischen isonitraminessigsaurem Silber und Methyljodid in alkoholischer Lösung erhält man eine tiefgelbe Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen Syrup hinterläfst, welcher theilweise erstarrt. Die Krystalle sind der *Dimethylester der Isonitraminessigsäure*, $H_2C{<}{CO.OCH_3 \atop N_2O_2CH_3}$, Schmelzp. 35°. Das nicht erstarrende Oel ist wahrscheinlich ein isomerer Ester, entsprechend dem gelben β-Ester des Methylendiisonitramins. Von concentrirtem alkoholischem Ammoniak wird der krystallisirende Ester in das *Amid*, $H_2C{<}{CO.NH_2 \atop N_2O_2CH_3}$, verwandelt, das bei 142° schmilzt. Salzsäure führt den Ester in die freie syrupförmige *Methylisonitraminessigsäure*, $CO_2H.H_2C.N_2O_2CH_3$, über, die Salze giebt, z. B. *Kaliumsalz*, $CO_2K.CH_2.N_2O_2CH_3$. Aus isonitraminessigsaurem Silber und Aethyljodid wurde kein krystallisirender Ester erhalten, sondern ein Syrup, welcher mit Kaliumhydroxyd das Salz der nicht krystallisirenden *Aethylisonitraminessigsäure*, $CO_2H.CH_2.N_2O_2C_2H_5$, liefert. Weiter wurden dargestellt *Benzylisonitraminessigsäure*, $CO_2H.CH_2.N_2O_2C_7H_7$ (Schmelzp. 135°), *Methylisonitraminpropionsäureamid*, $CONH_2.CH(CH_3).N_2O_2CH_3$ (Schmelzp. 150°), *Methylisonitraminbuttersäureamid* vom Schmelzp. 126° und der *Dimethylester der Isonitraminbenzylessigsäure*, $C_7H_7.CH{<}{CO.OCH_3 \atop N_2O_2CH_3}$, welcher bei 82° schmilzt. *Ht.*

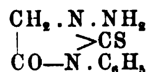
Wilhelm Traube und E. Hoffa. Ueber die Hydrazinoessigsäure. II[2]). — Wie die Verfasser früher mitgetheilt haben[3]), läfst sich die Isonitraminessigsäure, $HO_2N_2.CH_2.CO_2H$, mit Natriumamalgam in Hydrazinoessigsäure, $NH_2.NH.CH_2.CO_2H$, überführen. Dieselbe wurde in Form ihrer Salicylaldehydverbindung abgeschieden. Diese wird durch verdünnte Schwefelsäure und Wasserdampf zersetzt. Die mit Baryumhydroxyd behandelte und von überschüssigem Baryumhydroxyd befreite Lösung hinterläfst beim Abdampfen im Vacuum die freie *Hydrazinoessigsäure* oder das *Amidoglycocoll*. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eintropfen in absolutem Alkohol gereinigt, krystallisirt die Säure in Nadeln vom Schmelzp. 152°. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether unlöslich. Salze mit Basen konnten nicht erhalten werden, die mit Säuren sind aber zum Theil wohlkrystallisirend. Das mit Alkohol und Salzsäure bereitete Hydro-

[1]) Ann. Chem. 300, 129—133. — [2]) Ber. 31, 162—169. — [3]) JB. f. 1896, S. 882.

chlorid des *Hydrazinoessigsäureäthylesters*, $NH_2.NH.CH_2.CO_2C_2H_5.HCl$, schmilzt bei 153°. Der Ester selbst ist flüssig. *Dibenzoylhydrazinoessigsäureester*, $(C_6H_5.CO)_2N.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$, schmilzt bei 135°. Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf den salzsauren Ester wurden drei Verbindungen erhalten, von denen zwei in Benzol löslich, die dritte unlöslich ist. Aus der heifsen benzolischen Lösung scheidet sich *Carbonamidohydrazoessigsäureester*, $NH_2.CO NH.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$, beim Erkalten in Form feiner Nädelchen, Schmelzp. 122°, aus. Beim Verdunsten der Mutterlauge krystallisirt der *Amidohydantoinsäureester*, $NH_2.CO.N(NH_2).CH_2.CO_2C_2H_5$, aus. Schöne Prismen vom Schmelzp. 70 bis 74°. Giebt eine Benzalverbindung. Der Rückstand nach dem Behandeln mit Benzol enthält das *Amidohydantoin*,



welches, aus Wasser umkrystallisirt, bei 244° schmilzt und eine Benzalverbindung liefert. Mit Phenylsenföl verbindet sich der Hydrazinessigsäureester in alkalischer Lösung zu *Phenylthioamidohydantoinsäure*, $C_6H_5.NH.CS.N(NH_2).CH_2.CO_2H$, Schmelzp. 135°, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 103° in *Phenylthioamidohydantoin*,



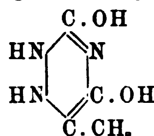
(Schmelzp. 165°), übergeht. *Ht.*

G. M. Richardson und Maxwell Adams. Das Molekulargewicht des Lactimids [1]). — Die Analogie zwischen Amidosäuren und Oxysäuren läfst vermuthen, dafs die Imide der α-Amidosäuren aus 2 Mol. Säuren entstanden sind. Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig haben die Verfasser nachgewiesen, dafs das *Lactimid* in der That die Molekularformel: $CH_3.CH<^{NH.CO}_{CO.NH}>CH.CH_3$ besitzt. Die Verbindung wurde durch Erhitzen von Alanin auf 180 bis 200° gewonnen, sie schmilzt bei 271°, ist sehr leicht löslich in Wasser und, entgegen der Angabe von Preu [2]), unlöslich in Alkohol. *Ht.*

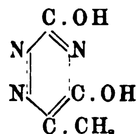
Johannes Thiele und James Bailey. Ueber Hydrazinderivate der Propionsäure [3]). — Durch Anlagerung von Blausäure an Acetonsemicarbazon waren Thiele und Heuser [4]) zu Hydrazin-

[1]) Amer. Chem. J. 20, 129—133. — [2]) JB. f. 1865, S. 365. — [3]) Ann. Chem. 303, 75—91. — [4]) JB. f. 1896, S. 883.

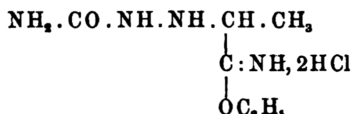
derivaten der Isobuttersäure gelangt. Auf ähnlichem Wege kommt man vom Acetaldehyd aus zu Hydrazinderivaten der Propionsäure. In der Abhandlung werden folgende neue Verbindungen beschrieben. *Acetaldehydsemicarbazon*, $NH_2.CO.NH.N:CH.CH_3$, aus Aldehydammoniak und salzsaurem Semicarbazid gewonnen, bildet Nadeln vom Schmelzp. 162°. *Carbonamidhydrazopropionsäurenitril*, $NH_2.CO.NH.NH.CH(CN).CH_3$, entsteht aus der vorgenannten Verbindung, welcher nicht isolirt werden braucht, bei Einwirkung von 60 proc. Blausäure. Es schmilzt bei 131°, ist löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol u. a. Concentrirte Salzsäure wandelt das Nitril in das *Amid*, $NH_2.CO.NH.NH.CH(CO.NH_2).CH_3$, um. Glasglänzende Krystalle mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt bei 99 bis 106°, wasserfrei bei 142°. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Amid nicht in die zugehörige Hydrazinsäure verwandelt, sondern man erhält unter Ringschliefsung das *Dihydrodioxymethyltriazin*,



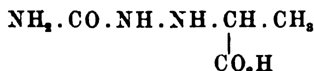
welches, aus Alkohol in seidenglänzenden Schuppen vom Schmelzp. 214° krystallisirt, in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, in Aether unlöslich ist. Bromwasser führt es in *Dioxymethyltriazin*,



über. Schmelzp. 209°. Suspendirt man das Nitril in absolutem Alkohol und sättigt mit trockenem Salzsäuregas unter Kühlung, so scheidet sich der *salzsaure Imidoäther* der *Carbonamidohydrazopropionsäure*,

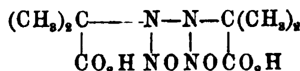


(Schmelzp. 124 bis 125°) aus. Durch Wasser und Soda wird derselbe in den entsprechenden *Ester* (Schmelzp. 108°) und dieser mit Barytwasser in *Carbonamidohydrazopropionsäure*,

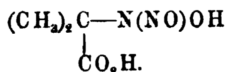


übergeführt. Die in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche feinkrystallinische Säure schmilzt bei 166 bis 168°. Wird der Ester mit 80 proc. Schwefelsäure erhitzt, so resultirt die bereits [1]) bekannte *Hydrazinopropionsäure*, $NH_2.NH.CH(CH_3).CO_2H$. Wird das oben genannte Nitril in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht das *Semicarbazon des Brenztraubensäurenitrils*, $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CN$, (Schmelzp. 215°). In ähnlicher Weise werden aus dem Amid und Ester der Carbonamidohydrazopropionsäure die *Semicarbazone des Brenztraubensäureamids*, $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CO.NH_2$, (Schmelzp. 230°) und des *Brenztraubensäureesters*, $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3)CO_2C_2H_5$, vom Schmelzp. 206°, erhalten. Das Dinitril der Hydrazopropionsäure liefs sich nicht in reinem Zustande gewinnen, wohl aber erhielten die Verfasser aus Aldehydammoniak, Hydrazin und Kaliumcyanid, Zufügen von Schwefelsäure und Esterificirung mit Salzsäure und Alkohol den *Hydrazopropionsäureäthylester*, $C_2H_5O_2C.CH(CH_3).NH.NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, welcher bei 78° schmilzt und 245° siedet. Der entsprechende *Methylester* schmilzt bei 93° und siedet (720 mm) bei 220°. Durch Verseifen mit Baryt liefern die Ester die freie *Hydrazopropionsäure*, $CO_2H.CH(CH_3).NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$, mikroskopische Nadeln, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen. *Ht.*

M. Gomberg. Ueber Isonitramin- und Nitrosobuttersäure [2]). — Die Untersuchung schliefst sich der von Thiele und Heuser [3]) über Hydrazinderivate der Isobuttersäure an. Aus Hydrazoisobuttersäure entsteht sehr leicht ein Nitrosamin, welches zwar nicht analysirt werden konnte, seinen Reactionen nach aber *Dinitrosohydrazoisobuttersäure*,



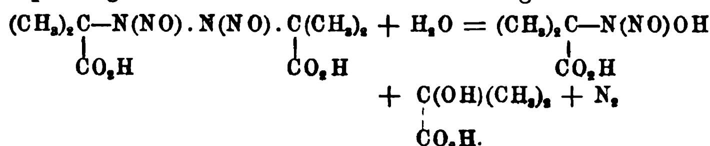
ist. Es ist ein hellgelbes Pulver, welches bei 47 bis 48° heftig explodirt und sich auch bei Zimmertemperatur, ohne äufsere Veranlassung, unter Detonation zersetzen kann. Beim Uebergiefsen mit Alkalien braust das Nitrosamin unter Stickstoffentwickelung auf. In der alkalischen Lösung befinden sich Oxyisobuttersäure und *Isonitraminisobuttersäure*,



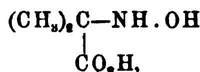
---

[1]) Traube, JB. f. 1896, S. 886. — [2]) Ann. Chem. 300, 59—81. — [3]) JB. f. 1896, S. 883.

Die Spaltung verläuft also nach der Gleichung:



Die mit Aether ausgezogene, von Oxyisobuttersäure getrennte Isonitramin-i-buttersäure krystallisirt aus Aether-Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95°. Vortheilhafter wird die Säure vermittelst ihres Bleisalzes, durch Suspension in Aether und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, isolirt. Sie krystallisirt rhombisch (gemessen), ist sehr unbeständig in organischen Lösungsmitteln. Ganz rein ist die feste Säure beständig. Sie verhält sich den Isonitraminsäuren von Traube[1]) ähnlich. Salze wurden analysirt, wie *Kaliumsalz*, $C_4H_6N_2O_4K_2$. Durch Kochen mit Salzsäure wird die Säure in salpetrige Säure und *Amidoxyl-i-buttersäure*,



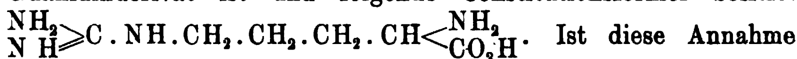
gespalten, welche umgekehrt wieder in die Isonitraminsäure überführbar ist. Die Amidoxylsäure ist vor Kurzem von Münch[2]) aus Acetoxim dargestellt worden. Verfasser hat gefunden, dafs sie in zwei Modificationen krystallisirt, theils in grofsen regulären Rhomboëdern, Schmelzp. 195 bis 196°, theils in langen Prismen, die bei 260° noch nicht schmelzen. Die erstere Form geht manchmal beim Umkrystallisiren in die letztere über. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester der Hydrazo-i-buttersäure entstehen ölige, sehr leicht explodirende Nitrosamine, die offenbar auch Dinitrosoverbindungen sind und sich leicht in Stickstoff und Ester der Nitroso-i-buttersäure spalten. *Nitrosoisobuttersäuremethylester*, $(CH_3)_2C(NO).CO_2CH_3$, ist ein gelbliches, sich bei 80 bis 90° zersetzendes Oel. In Alkalien unlöslich, löst es sich in organischen Solventien mit grüner Farbe. Die Reduction führt zu einem reducirenden Körper, wahrscheinlich Amidoxylisobuttersäureester. Neben dem monomolekularen Nitrosoester bildet sich ein Polymeres desselben, welches bei 105° schmilzt. *Nitrosoisobuttersäureäthylester* verhält sich dem Methylester ähnlich.
Ht.

H. Salkowski. Ueber δ-Amidovaleriansäure[3]). — Die aus den Fäulnifsproducten von Fibrin und Fleisch isolirte Amido-

[1]) JB. f. 1895, S. 1404. — [2]) JB. f. 1896, S. 880. — [3]) Ber. 31, 776—783.

valeriansäure bildet sich auch reichlich bei der Fäulniſs des Leims. Die Identität dieser Säure mit der *δ-Amidovaleriansäure* ist schon nachgewiesen worden. Verfasser hat weitere Beweise für diese Identität durch krystallographische Bestimmung der Golddoppelsalze der synthetischen (*Schotten*) und der bei der Fäulniſs gebildeten Säure, sowie durch Vergleich ihrer Benzoylverbindungen gebracht. Als den richtigen Schmelzpunkt der letzteren giebt Verfasser 105,1° an. Das oben erwähnte *Golddoppelsalz*, $C_5H_{11}NO_2, HAuCl_4 + H_2O$, bildet schön ausgebildete, orangefarbene Krystalle. Beim Umkrystallisiren derselben aus Wasser entstehen in kleiner Menge kleine, gelbliche Krystalle eines *Goldsalzes*, $C_5H_{11}NO_2 . AuCl_3$, welches auch direct aus δ-Amidovaleriansäure und Goldchlorid gewonnen werden kann und von verdünnter Salzsäure in das normale, orangefarbene Salz verwandelt wird. Das gelbe Salz ist also durch partielle Dissociation des normalen Salzes entstanden. *Ht.*

E. Schulze und E. Winterstein. Ueber die Bildung von Ornithin bei der Spaltung des Arginins und über die Constitution dieser beiden Basen [1]). — Die von den Verfassern angestellten Versuche, welche die Spaltung des Arginins in Ornithin und Harnstoff klarlegten und schon nach anderer Quelle referirt wurden [2]), werden in der Abhandlung ausführlicher beschrieben. Einige Bemerkungen über die Constitution der beiden Basen werden hier angeknüpft. Das *Ornithin* ist eine *Diamidovaleriansäure*, welche die beiden Amidogruppen an zwei nicht benachbarten Kohlenstoffatome enthält. Sie reagirt nämlich nicht mit Phenanthrenchinon. Die Harnstoffbildung bei der Spaltung des *Arginins* läſst vermuthen, daſs dieses ein dem Kreatin ähnliches Guanidinderivat ist und folgende Constitutionsformel besitzt:

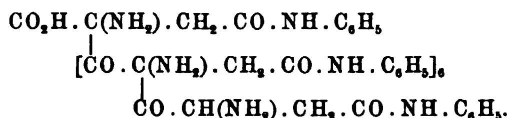


$\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH}\!\!>C.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CO_2H}$. Ist diese Annahme richtig, so erscheint die Synthese des Arginins aus Ornithin und Cyanamid möglich. *Ht.*

Hugo Schiff. Ueber Polyaspartsäuren [3]). — Die wesentlichen Resultate dieser Untersuchung wurden schon nach anderer Quelle referirt [4]). Die experimentellen Ergebnisse werden hier ausführlicher dargelegt, die Salze der Octaspartsäure und Tetraspartsäure näher beschrieben und neue Daten über die Phenylhydrazide und Anilide der Poylaspartide angeführt. Auſser dem *Tetrasparto-*

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 1—14. — [2]) JB. f. 1897, S. 2320. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, I, 49—64; Ann. Chem. 303, 183—217. — [4]) JB. f. 1897, S. 1563.

triphenylhydrazid, $C_{34}H_{38}N_{10}O_{9}$, wurde auch ein *Tetraspartotetraphenylhydrazid*, $C_{40}H_{46}N_{12}O_{9}$, erhalten, welches in seinen Eigenschaften von dem Triphenylhydrazid kaum zu unterscheiden ist. Von Aniliden der Octaspartsäure wurden analysirt: *Octaspartidotrianilid*, $C_{50}H_{47}N_{11}O_{17}$, *Octaspartidotetranilid*, $C_{56}H_{54}N_{12}O_{17}$, *Octaspartidohexanilid*, $C_{68}H_{68}N_{14}O_{17}$, *Octaspartoctanilid*, $C_{80}H_{82}N_{16}O_{17}$, ein Octophenylderivat des Octasparagins:



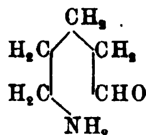
Die Einwirkung des Anilins hat aber hier noch nicht ihre Grenze erreicht. Durch längeres Kochen mit diesem Agens treten unter Ammoniakentwickelung noch weitere Anilinreste ein unter Bildung von Phenylderivaten des Octaspartanilids. Analysirt wurden *Triphenyloctaspartoctanilid*, $C_{98}H_{94}N_{16}O_{17}$, *Tetraphenyloctaspartoctanilid*, $C_{104}H_{98}N_{16}O_{17}$, und *Pentaphenyloctaspartoctanilid*, $C_{110}H_{102}N_{16}O_{17}$. Aus Tetraspartid wurden gewonnen *Tetraspartiddianilid*, $C_{28}H_{28}N_{6}O_{9}$, *Tetraspartidtrianilid*, $C_{34}H_{35}N_{7}O_{9}$, *Tetraspartidtetranilid*, $C_{40}H_{42}N_{8}O_{9}$, *Phenyltetraspartotetranilid*, $C_{40}H_{42}N_{8}N_{9}$. Diese Verbindungen sind meistens gelbe oder braune hochschmelzende Pulver. In der Abhandlung werden schliefslich einige Beobachtungen über die Einwirkung von Anilin auf Asparagin mitgetheilt.

Ht.

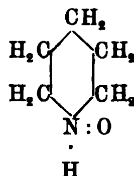
E. Mafs und R. Wolffenstein. Ueber Aminoaldehyde[1]). — Der *Amidovaleraldehyd*, welcher durch Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht[2]), liefert bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge eine krystallinische *Verbindung*, $C_{12}H_{15}O_{2}N$, vom Schmelzp. 66°, welche bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat unter Abspaltung der Benzoylgruppe als Benzoësäure einen nicht analysenfähigen, hygroskopischen Syrup liefert. Die Abspaltung der Benzoylgruppe, welche auch bei der analogen Behandlung der Benzoylverbindung des Aminomethylphenylacetaldehyds stattfindet, läfst sich mit den Formeln $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$ und $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$ schwer in Einklang bringen. Auch gegen Schwefelkohlenstoff verhalten sich die durch Wasserstoffsuperoxyd aus den secundären Piperidinbasen erhältlichen Producte nicht wie Aminoaldehyde. Sie reagiren nicht unter Bildung von Sulfo-

[1]) Ber. 31, 2687—2692; vgl. auch daselbst 30, 2189; JB. f. 1897, S. 2546. — [2]) Ber. 25, 2777; JB. f. 1892, S. 1115.

harnstoffen, sondern liefern unter Sauerstoffaustritt Dithiocarbonate von Piperidinbasen. Durch Erwärmen von Aminovaleraldehyd mit Schwefelkohlenstoff in ätherischer Verdünnung auf dem Wasserbade am Rückflufskühler entsteht *Piperidindithiocarbamat*, $C_{11}H_{22}N_2S_2$, welches, aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Aether umkrystallisirt, bei 169 bis 171° schmilzt. Aus dem *Aminovalerpropylaldehyd*, welcher durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Coniin (α-Propylpiperidin) entsteht, erhält man bei der analogen Behandlung das *Dithiocarbamat des Coniins*, $C_{17}H_{34}N_2S_2$, welches ein bernsteingelbes, zähes, langsam erstarrendes Oel bildet und bei 58 bis 61° schmilzt. Diese Reactionen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, dafs die Aminoaldehyde auch tautomer als Piperidinoxyde reagiren können:



Aminovaleraldehyd.

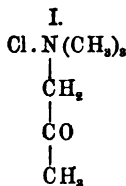


Tautomere Form.

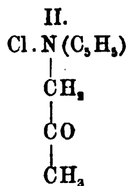
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure tritt der Charakter dieser Verbindungen als wahre Aminoaldehyde wieder klar hervor. Bei der Behandlung des Aminovaleraldehyds in wässeriger Lösung mit gasförmiger, salpetriger Säure entsteht unter Stickstoffentwickelung die syrupöse δ-Oxyvaleriansäure, welche nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, da sie durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure zu Bernsteinsäure oxydirt wurde. ***Min.***

Ernst Schmidt. Ueber einige Ketonbasen[1]. — Durch Einwirkung von Monochloraceton resp. Bromacetophenon auf Trimethylamin und Pyridin hat Verfasser das *Trimethylacetonylammoniumchlorid* (I), das *Pyridylacetonylchlorid* (II), das *Trimethylacetophenylammoniumchlorid* (III) und das *Pyridylacetophenylbromid* (IV) dargestellt:

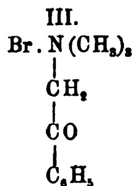
I.



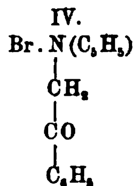
II.



III.



IV.



[1] Arch. Pharm. 236, 334—343.

Diese „Ketonbasen" besitzen stark basische Eigenschaften und tragen durch das Vorhandensein der Ketongruppe zugleich den Charakter von Ketonen; bei der Einwirkung von Hydroxylamin gehen sie glatt in die bezüglichen Oxime über. Wie der Verfasser in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern gefunden hat, wirken die Agentien, welche die Ketoxime umzulagern im Stande sind, auf die Oxime der Ketonbasen in der Regel in ganz anderer Weise. Nur durch Phosphorpentachlorid gelang es, Umlagerungsproducte zu erhalten, die aber sehr unbeständig sind. Bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure in der Kälte oder concentrirter Schwefelsäure bei 100° auf das Oxim des Trimethylacetonylammoniumchlorids und des Pyridylacetonylchlorids findet Rückbildung der Ketonbase statt. Mit siedendem Acetylchlorid und mit Benzoylchlorid im Dampfbade erhält man die entsprechenden Acidylderivate der Oxime; bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° entsteht unter theilweiser Verkohlung Trimethylamin. Beim Behandeln der beiden Oxime mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure bei 100° findet Rückbildung der Ketonbase statt. Acetylchlorid wirkt im Rohre bei 100° auf beide Oxime überhaupt nicht verändernd ein. Die von Hans Meyer ausgeführte physiologische Prüfung der Verbindungen ergab, dafs die Oxime im Grofsen und Ganzen zwar die Wirkung der zugehörigen Ketonbasen aufweisen, immerhin jedoch mit manchen Abweichungen, für welche es eine Regel oder eine gesetzmäfsige Beziehung zu den Eigenschaften der Körper aufzufinden nicht möglich war. Bezüglich der Wirkung der einzelnen Präparate vergleiche das Original. Durch Einwirkung von Monochloraceton auf Chinolin und Isochinolin wurde das *Chinolylacetonylchlorid*, $C_9H_7NCl.CH_2.CO.CH_3$, resp. *Isochinolylacetonylchlorid* erhalten. Auch das Strychnin reagirt glatt mit Bromacetophenon in Chloroformlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Monochloraceton liefert mit Piperidin *Acetonylpiperidinhydrochlorid*, $C_5H_{10}N.CH_2.CO.CH_3.HCl$, mit Methylpiperidin das *Acetonylmethylpiperidinchlorid*, $C_5H_{10}N(CH_3)Cl.CH_2.CO.CH_3$; aus dem Piperin (Piperinylpiperidin) konnte kein entsprechendes Product erhalten werden. Piperidin liefert im Bromacetophenon *Acetophenylpiperidinhydrobromid*, $C_5H_{10}N.CH_2.CO.C_6H_5.HBr$, und *Diacetophenylpiperidinbromid*, $C_5H_{10}NBr(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. Die entsprechenden Derivate des Tetrahydrochinolins konnten nicht erhalten werden. Bromacetophenon liefert mit Dimethylamin das *Dimethylacetophenylammoniumbromid*, $C_6H_5.CO.CH_2.N(CH_3)_2.HBr$, und das *Dimethyldiacetophenylammoniumbromid*, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2NBr.(CH_3)_2$, mit

Methylamin das *Methylacetophenylammoniumbromid*, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CH_3.HBr$, und *Methyldiacetophenylammoniumbromid*, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2N.CH_3.HBr$. *Min.*

A. L. C. Furnée. Ueber das Trimethylacetonylammoniumchlorid [1]). — Das *Trimethylacetonylammoniumchlorid*, $(CH_3)_3NCl.CH_2.CO.CH_3$, wurde von L. Niemilowicz [2]) durch Einwirkung von Monochloraceton auf Trimethylamin in alkalischer Lösung dargestellt und als *Koprinchlorid* bezeichnet. Der Verfasser erhielt denselben Körper beim Arbeiten in alkoholischer Lösung. Mit freiem Hydroxylamin entsteht das *Oxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.N(CH_3)_3Cl$, welches aus einem siedenden Gemisch gleicher Theile absoluten Alkohols und Essigäthers in farblosen, säulenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 212° erhalten wird; in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, in Aether und Essigäther in der Kälte fast unlöslich. Das Golddoppelsalz des Oxims, $C_6H_{15}ON_2Cl.AuCl_3$, bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171°; das Platindoppelsalz, $C_{12}H_{30}O_2N_4Cl_2.PtCl_4$, scheidet sich in feinen, gelbrothen Krystallen vom Schmelzp. 206° ab. Durch Kochen des Oxims mit Natronlauge findet Zersetzung unter Bildung von Ammoniak und Trimethylamin statt. Bei der Reduction des Oxims mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung findet Rückbildung des Trimethylacetonylammoniumchlorids statt. Nur bei einem Versuche wurde unter nicht näher feststellbaren Bedingungen die gesuchte Aminbase erhalten, welche ein Goldsalz, $CH_3.CH(NH_2).CH_2.N(CH_3)_3Cl.AuCl_3$, vom Schmelzp. 156° und ein Platinsalz vom Schmelzp. 210° lieferte. Bezüglich der bei den Umlagerungsversuchen mit dem Oxim gewonnenen Resultate vergleiche die Abhandlung von E. Schmidt, „Ueber einige Ketonbasen“ [3]). Das *Acetylderivat* des Oxims, $C_6H_{14}ON_2Cl(C_2H_3O)$, bildet eine in Wasser lösliche, krystallinische Masse und giebt ein gelbes krystallinisches Goldsalz vom Schmelzp. 120°. Das Goldsalz des *Benzoylderivates*, $C_6H_{14}ON_2Cl(C_7H_5O).AuCl_3$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag vom Schmelzp. 165°; das Platinsalz, $[C_6H_{14}ON_2Cl(C_7H_5O)]_2PtCl_4$, schmilzt bei 212°. Behandelt man die Lösung des Oxims in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid in der Kälte, so erhält man ein Umlagerungsproduct, welches ein Golddoppelsalz, $C_6H_{15}ON_2Cl.AuCl_3$ (gelbe Nadeln aus heifsem Wasser), vom Schmelzp. 128°, und ein Platindoppelsalz, $(C_6H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$ (Nadeln), vom Schmelzp. 227° liefert. *Min.*

---

[1]) Arch. Pharm. 236, 343—353. — [2]) Monatsh. Chem. 7, 242; JB. f. 1886, S. 690. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat.

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der labilen, unsymmetrischen Cyklobasen der Acetonalkaminreihe. [D. R.-P. Nr. 95620. Zusatz zum Patente Nr. 90069][1]. — Ersetzt man in den unsymmetrischen Basen der Triacetonalkaminreihe bezw. deren n-Alkylderivaten[2] gemäfs dem Patente Nr. 90069 den Hydroxylwasserstoff durch Säureradicale, so erhält man alkaloidartige Körper. Aus dem Vinyldiacetonalkamin vom Schmelzp. 161 bis 162° entsteht durch Methylirung und Einführung des Mandelsäurerestes das *Phenylglycolyl-n-methylvinyldiacetonalkamin*, welches aus heifsem Petroläther in kleinen Wärzchen vom Schmelzp. 112 bis 113° krystallisirt und ein mydriatisch wirkendes Chlorhydrat giebt. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von stabilen cyklischen Basen der Acetonalkaminreihe. [D. R.-P. Nr. 95621][3]. — Durch Einwirkung von Natriumamylat auf die labilen Modificationen von Acetonalkaminen[4] oder auf das durch Reduction von Acetonaminbasen erhaltene Gemisch von isomeren Alkaminen entstehen die stabilen Alkamine. Die aus dem labilen *Vinyldiacetonalkamin* vom Schmelzp. 161 bis 162° erhaltene stabile Modification schmilzt bei 137 bis 138° und entsteht auch aus dem in dem Patent Nr. 95622 erwähnten Körper vom Schmelzp. etwa 121 bis 122°, sowie aus dem bei der Reduction des Vinyldiacetonamins entstehenden Rohvinyldiacetonalkamin. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von isomeren unsymmetrischen Cyklobasen der Acetonalkaminreihe. [D. R.-P. Nr. 95622][5]. — Die unsymmetrischen cyklischen Basen der Acetonalkaminreihe, wie z. B. das Vinyldiacetonalkamin, existiren in zwei isomeren Formen. Aus dem Vinyldiacetonamin erhält man durch Reduction neben dem von E. Fischer[6] bereits erhaltenen Körper vom Schmelzp. 121 bis 122° die *labile* Modification des *Vinyldiacetonalkamins*, welches bei 161 bis 162° schmilzt. Das *stabile Vinyldiacetonalkamin* vom Schmelzp. 138°[7] entsteht durch Behandlung mit Natriumamylat sowohl aus der Base vom Schmelzp. 161 bis 162°, als auch aus dem bei 121 bis 122° schmelzenden Körper. Auch die höheren Homologen des Vinyldiacetonalkamins existiren

[1]) Patentbl. 19, 125. — [2]) Vgl. Patent Nr. 95622; das nächste Referat. — [3]) Patentbl. 19, 125. — [4]) Vgl. Patent Nr. 95622; folgendes Referat. — [5]) Patentbl. 19, 125. — [6]) Ber. 17, 1794; JB. f. 1884, S. 612. — [7]) Vgl. Patent Nr. 95621; vorangehendes Referat.

in isomeren Formen. Das Gleiche trifft auch auf die aus asymmetrischen Phoronen durch Behandlung mit Ammoniak entstehenden asymmetrischen cyklischen Acetonbasen zu. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Alkaminen der cyklischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 95623][1]). — Das Triacetonamin liefert bei der Elektrolyse in schwach alkalischer Lösung unter Anwendung eines Diaphragmas in glatter Reaction das Triacetonalkamin. Pseudotriacetonalkamin entsteht bei dieser Reaction nicht. Nach der gleichen Methode erhält man aus den unsymmetrischen Acetonaminbasen, wie Vinyl-, Benzal-, Valer-, Oenanth- und Piperonylendiacetonaminen, ausschliefslich die labilen Formen der betreffenden Alkamine. Das labile *Vinyldiacetonalkamin* schmilzt bei 161°, das labile *Valerdiacetonalkamin* bei 93 bis 94°, das labile *Oenanthdiacetonalkamin* bei 77 bis 79° und das labile *Piperonylendiacetonalkamin* bei 108 bis 109°; das labile *Benzaldiacetonalkamin* ist flüssig. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung labiler unsymmetrischer Alkamine der cyklischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 96362, Zusatz zum Patent Nr. 95623][2]). — Das Vinyldiacetonamin und das Valerdiacetonamin liefern bekanntlich bei der elektrolytischen Reduction ausschliefslich die labilen Alkamine. Bei der elektrolytischen Reduction des Tropinons entsteht nicht, wie bei der Behandlung mit Natriumamalgam, φ-Tropin, sondern ausschliefslich Tropin. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung der beiden isomeren Vinyldiacetonalkamine. [D. R.-P. Nr. 96539, Zusatz zum Patent Nr. 95622][3]). — Das bei der Reduction des Vinyldiacetonamins entstehende Vinyldiacetonalkamin Fischer's[4]) kann in zwei isomere *Vinyldiacetonalkamine* vom Schmelzp. 138° (stabil) und 161 bis 162° (labil) getrennt werden. Die Trennung wird dadurch bewirkt, dafs man das Reductionsproduct des Vinyldiacetonamins nicht direct (wie im Patent Nr. 95622 angegeben), sondern erst nach Ueberführung in ein Gemisch von Alkaminsalzen der Krystallisation unterwirft. Die Base vom Schmelzp. 138° ist identisch mit der des Patentes Nr. 95621[5]), die Base vom Schmelzp. 161 bis

[1]) Patentbl. 19, 89. — [2]) Daselbst, S. 226. — [3]) Daselbst, S. 271. — [4]) Ber. 17, 1794; JB. f. 1884, S. 612. — [5]) Dieser JB., S. 1425.

162° mit der nach dem Verfahren des Patentes Nr. 95622 bezw. des Patentes Nr. 95623[1]) erhaltenen Verbindung. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Vinyldiacetonalkamins vom Schmelzp. 138°. [D. R.-P. Nr. 97672, III. Zusatz zum Patent Nr. 90069][2]). — Durch Ersetzen des Hydroxylwasserstoffatoms des Vinyldiacetonalkamins vom Schmelzp. 138° durch Acidylgruppen nach dem Patente Nr. 90069 erhält man locale Anästhetica. Das *Benzoylvinyldiacetonalkamin* scheidet sich aus Petroläther in glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt etwa 78° aus und giebt ein öliges n-Methylderivat, welches auch durch Benzoylirung des n-Methylvinyldiacetonalkamins entsteht. Das p-Toluyl- und o-Toluylderivat des Vinyldiacetonalkamins schmelzen bei etwa 49 bezw. 51°. Das Phenylacet- und Cinnamylderivat sind ölig. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Triacetondiamin und Triacetonalkadiamin. [D. R.-P. Nr. 98705, Zusatz zum Patente Nr. 97501][3]). — Vermeidet man bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phoron eine Erwärmung des Reactionsproductes, so entsteht zunächst *Triacetondiamin*, $NH_2 . C(CH_3)_2 . CH_2 . CO . CH_2 . C(CH_3)_2 . NH_2$, welches mit dem von Heintz[4]) erhaltenen Körper identisch zu sein scheint. Durch Reduction des Triacetondiamins mit Natriumamalgam bildet sich *Triacetonalkadiamin*, $NH_2 . C(CH_3)_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . C(CH_3)_2 . NH_2$, vom Schmelzp. 106°, welches mit der nach dem Patente Nr. 97501[5]) aus den Hydroxylaminderivaten des Phorons durch Reduction entstehenden Verbindung identisch ist. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Riechstoffes aus Triacetondiamin oder Triacetonamin bezw. deren n-Alkylderivaten. [D. R.-P. Nr. 96657][6]). — Durch Reduction des Triacetondiamins mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht das entsprechende Alkadiamin, welches bei der erschöpfenden Methylirung mit Jodmethyl und Kali nach der Gleichung: $(CH_3)_2 : C(NH_2) . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . C(NH_2)(CH_3)_2 + 6 CH_3J + 6 KOH = CH_2 : C(CH_3) . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . C(CH_3) : CH_2 + 2 N(CH_3)_3 + 6 KJ + 6 H_2O$ einen Riechstoff liefert, der einen dem Geraniol ähnlichen Geruch

---

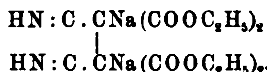
[1]) Dieser JB., S. 1425 f. — [2]) Patentbl. 19, 440. — [3]) Daselbst, S. 641. — [4]) Ann. Chem. 203, 336; JB. f. 1879, S. 617 ff. — [5]) Dieser JB., S. 1286. — [6]) Patentbl. 19, 288.

besitzt und ein in Wasser sehr schwer lösliches Oel vom Siedep. 178 bis 179° bildet. Aus dem Triacetonalkamin bezw. dessen n-Methylderivat erhält man durch Methylirung zunächst das Jodmethylat, das durch Schütteln mit Silberoxyd und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlösung unter Ringsprengung in einen Körper: $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.N(CH_3)_2$ übergeht. Aus letzterem entsteht der Riechstoff durch abermalige Methylirung und Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd unter Trimethylaminabspaltung. *Min.*

Cyansäuren.

Luigi Sabbatani. Beobachtungen über den Acetylcyanessigsäureester [1]). — Bei der Einwirkung von Cyanessigester auf Acetylcyanessigsäureester bei Gegenwart von Ammoniak erhält man kein Pyridinderivat, sondern Cyanacetamid und das *Ammoniumsalz des Acetylcyanessigesters*, welches bei 156 bis 158° schmilzt, ziemlich stark saure Eigenschaften und wahrscheinlich die Constitution $CH_3.C(O.NH_4):C(CN).COOC_2H_5$ besitzt. *Min.*

Wilhelm Traube. Ueber die Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton [2]). — Wie Verfasser bereits mitgetheilt hat [3]), wird Dicyan von einer alkoholischen Lösung des Natriummalonsäureesters absorbirt unter Bildung eines rothen Natriumsalzes von der Formel:



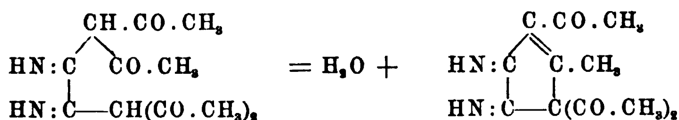
$$\begin{array}{l} HN:C.CNa(COOC_2H_5)_2 \\ \quad\quad\quad\;| \\ HN:C.CNa(COOC_2H_5)_2. \end{array}$$

Die alkoholischen Lösungen des Natriumacetessigesters und Natriumacetylacetons absorbiren das Cyan ebenfalls; aus den Reactionsproducten sind aber hier krystallisirte Körper kaum zu isoliren. Man erhält solche indessen sofort und in guter Ausbeute, wenn man die Einwirkung des Dicyans auf dem Ketonsäureester resp. das Diketon in nicht zu verdünnter, kaltgehaltener, alkoholischer Lösung bei Anwesenheit einer nur geringen Menge Natriumäthylat vor sich gehen läſst. Es entstehen krystallinische Additionsproducte je eines Cyanmoleküls zu einem Molekül Acetessigester oder Acetylaceton von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_3N_2$ bezw. $C_7H_8O_2N_2$. Die Verbindungen sind als *Cyanimidoacetylpropionsäure-*

---

[1]) Atti R. Accad. Torino 33; Ref. Chem. Centr. 70, I, 185; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1604. — [2]) Ber. 31, 2938—2946. — [3]) Vgl. das folgende Referat.

ester, $HN:C(CN).CH(CO.CH_3)(CO_2C_2H_5)$, und *Cyanimidomethylacetylaceton*, $HN:C(CN).CH(CO.CH_3)_2$, zu bezeichnen. Neben diesen Körpern entstehen Verbindungen, die auf 1 Mol. Cyan 2 Mol. Acetessigester oder Acetylaceton enthalten. Dieselben bleiben, da sie in Alkohol leichter löslich sind als die ersten Reactionsproducte, in den von diesen abfiltrirten Mutterlaugen zurück. Bequemer verfährt man zu ihrer Gewinnung in der Weise, dafs man die Einwirkung des Cyans auf Acetessigester oder Acetylaceton vor sich gehen läfst, ohne die durch die Reaction bedingte Erwärmung zu mäfsigen. Für diese zweiten Reactionsproducte ergeben sich die symmetrischen Formeln $(CH_3.CO)(CO_2C_2H_5)CH.C(NH).C(NH).CH(CO_2C_2H_5)(CO.CH_3)$ und $(CH_3.CO)_2CH.C(NH).C(NH).CH(CO.CH_3)_2$, nach denen die Verbindungen als *Diimidodiacetyladipinsäureester* und *Diimidotetracetylbutan* zu bezeichnen sind. Das Acetessigesterderivat kann auch als Diimin des Diacetylketipinsäureesters oder Oxaldiacetessigesters angesehen werden. In etwas einfacherer Weise bezeichnet man die Körper als *Dicyandiacetessigester* und *Dicyandiacetylaceton* und dementsprechend die oben genannten Cyanimidoverbindungen als *Dicyanacetessigester* und *Dicyanacetylaceton*. Die Diimidoverbindungen, welche zwei Ketongruppen in der Stellung 1.6 enthalten, spalten unter Ringschliefsung sehr leicht die Elemente eines Moleküls Wasser ab, das Derivat des Acetylacetons schon beim Erwärmen mit Wasser, dasjenige des Acetessigesters beim Behandeln mit Natronlauge, indem gleichzeitig eine Carboxäthylgruppe verseift wird. Bei der Ringschliefsung entsteht aus dem Dicyandiacetylaceton das Diimidotriacetylmethylcyklopenten:



aus dem Dicyandiacetessigester der Diimidoacetylmethylcyklopentendicarbonsäuremonoäthylester. Bei der Bildung der Diimidoverbindungen aus Dicyan und Acetessigester bezw. Acetylaceton entstehen offenbar die Cyanimidoverbindungen als Zwischenproducte. In der That kann man die ersteren auch leicht aus diesen erhalten. Aus Cyanimidoacetylpropionester und Acetessigester erhält man bei Gegenwart von Natriumäthylat das Adipinsäurederivat. Ganz analog kann man das Dicyanacetylaceton in das Dicyandiacetylaceton überführen. Läfst man die Cyanimidoverbindungen für sich allein mit Alkohol und etwas Natriumäthylat in Berührung,

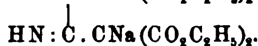
so lagern sie sich in isomere Verbindungen um, in welchen Verfasser Trimethylenderivate annimmt:



Die Fähigkeit, in der oben beschriebenen Weise mit dem Dicyan in Reaction zu treten, zeigen fast alle Körper, die dem Natriumacetessigester analoge Natriumverbindungen bilden. Oxalessigester ist gegen Cyan indifferent. — *α-Acetyl-β-cyan-β-imidopropionsäureester*, $C_8H_{10}O_3N_2$, aus Cyangas und Acetessigester bei 0° in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat, ist in heifsem Wasser schwer, in heifsem Benzol und in Alkohol leicht löslich und bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 122°. Er besitzt saure Eigenschaften und löst sich leicht schon in der Kälte in wässerigen Alkalien; läfst man ihn längere Zeit in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit, so spaltet er Blausäure unter Bildung von Cyanacetessigester ab. — *Symmetrischer αα-Diacetyl-ββ-diimidoadipinsäureester (Dicyandiacetessigester)*, $C_{14}H_{20}O_6N_2$, aus Dicyanacetessigester und Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat oder aus Dicyan und Acetessigester in alkoholischer Lösung ohne Abkühlung, krystallisirt aus Benzol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 132°, ist sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Aether, Chloroform und Alkohol. — *Diimidoacetylmethylcyklopentendicarbonsäuremonoäthylester*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, bildet sich beim Behandeln von Dicyandiacetessigester mit Natronlauge, krystallisirt aus absolutem Alkohol in dunkelgelben Nadeln vom Schmelzp. 136°, ist ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Wasser, löst sich in Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten und giebt ein gelbes Baryumsalz. — *α-Carboxyl-α₁-acetyl-ββ-diimidoadipinsäureester*, $C_{15}H_{22}O_7N_2$, entsteht durch Einwirkung von Malonsäureester auf Dicyanacetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat und bildet derbe Krystalle vom Schmelzp. 93°. — *Cyanimidomethylacetylaceton*, $C_7H_8O_2N_2$, durch Einwirkung des Cyans auf Acetylaceton dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 129 bis 131°, ist sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in heifsem Benzol. Natronlauge löst den Körper zunächst unverändert, nach einiger Zeit erfolgt Spaltung in Blausäure und *Cyanacetylaceton*, $C_6H_7O_2N$, welches aus sehr verdünntem Alkohol in weifsen, grofsen Blättern vom Schmelzp. 50° krystallisirt. Das Cyanacetylaceton ist eine starke Säure und löst sich sehr leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln; in Wasser ist es unlöslich. — *Symmetrisches αα-Tetraacetyl-ββ-di-*

imidobutan, $C_{12}H_{16}O_4N_2$, bildet sich beim Behandeln von Dicyanacetylaceton mit Acetylaceton und Natriumäthylat oder durch Einleiten von Dicyan in eine etwas Natriumäthylat enthaltende Lösung von Acetylaceton ohne Abkühlung; es krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben Tafeln vom Schmelzp. 147°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen mit Wasser geht es unter Wasserabspaltung in *Diimidotriacetylmethylcyklopenten*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$, über, welches bei 194 bis 198° schmilzt, in heifsem Wasser ziemlich löslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. — *Diimidodiacetylmethylcyklopentencarbonsäureester*, $C_{13}H_{16}O_4N_2$, bildet sich, wenn man Acetessigester mit Hülfe von Natriumäthylat an das Dicyanacetylaceton anlagert; es wird aus Wasser in Krystallen vom Schmelzp. 153 bis 158° erhalten. — Uebergiefst man das Dicyanacetylaceton für sich allein mit einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol, so wandelt es sich in eine isomere Verbindung, $C_7H_8O_2N_2$, um, die Verfasser als *Diimidodiacetyltrimethylen* auffafst; sie bildet gelbgrüne Krystalle vom Schmelzp. 162°, ist in Alkohol, Benzol und Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Wasser entsteht unter Ammoniakentwickelung eine zuerst violette, dann grüne Lösung. — *Cyanimidoisobernsteinsäureester (Dicyanmalonsäureester)*, $HN:C(CN).CH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische, etwas Natriumäthylat enthaltende Lösung von Malonsäureester; er krystallisirt aus heifsem Benzol in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 93° und ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. *Min.*

Wilhelm Traube. Ueber die Anlagerung des Cyans an Natriummalonsäureester [1]). — Eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester absorbirt Cyangas unter starker Erwärmung. Es bildet sich (2 Mol. Ester, 1 Mol. Cyan) ein rother Niederschlag, wahrscheinlich ein *Diimidoderivat* des *Oxalylmalonsäureesters*,

$$\begin{array}{l} HN:C.CNa(CO_2C_2H_5)_2 \\ \quad\;\; | \\ HN:C.CNa(CO_2C_2H_5)_2. \end{array}$$

Bei Erwärmen mit 2 Mol. Natriumhydroxyd wird die Lösung gelbroth. Salzsäure scheidet die entsprechende Säure, $C_8H_8O_8N_2$, in Form hellgelber, in kaltem Alkohol schwer löslicher Nadeln aus. Der rothe Körper wird von warmem Wasser zersetzt. Fügt man Alkohol hinzu, so scheiden sich braune Nädelchen von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_8N_2Na$ aus, eine Verbindung, welche durch Verseifen zweier Carboxäthylgruppen und Salzbildung entstanden

[1]) Ber. 31, 191—193.

ist. Von verdünnter Salzsäure wird dieses in Wasser schwer lösliche Salz in einen Anhydridkörper, $C_{12}H_{12}O_6N_2$, eine schwach gelb gefärbte Substanz, übergeführt. — Wie auf Natriummalonsäureester, wirkt Cyan auf Natriumacetessigester und analoge Natriumverbindungen ein. *Ht.*

Säureamide.

Ossian Aschan. Zur Darstellung der Säureamide [1]). — Die vom Verfasser ausgearbeitete Darstellungsmethode ist eine Modification des Verfahrens von Liebig und Wöhler, nämlich Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride. Die Säure wird mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid versetzt und die Masse zur Beschleunigung der Reaction schwach erwärmt, wozu eine Viertelstunde genügt. Das Gefäfs wird mit Eiswasser abgekühlt und das leicht bewegliche Chlorid durch Decantiren von der zähflüssigen phosphorigen Säure abgeschieden. Das rohe Chlorid wird in einen Tropftrichter gebracht und tropfenweise zu dem mit Eis und Kochsalz gekühlten Ammoniak (gewöhnliche concentrirte Ammoniakflüssigkeit) gegeben, welches letztere im Ueberschufs vorhanden sein mufs. Die in Wasser schwer löslichen Amide scheiden sich sofort krystallinisch aus. Gewöhnlich nimmt die ganze Operation nur eine halbe bis eine Stunde in Anspruch. Bei genauem Arbeiten steigt die Ausbeute bis auf 80 Proc. Bei den in Wasser leicht löslichen Amiden (Acetamid, Propionamid, Butyramid) tritt natürlich keine unmittelbare Ausscheidung ein, weshalb das Verfahren hier nicht besonders vortheilhaft ist. — Es wurden nach diesem Verfahren dargestellt: Acetamid, Propionamid, Butyramid, Isobutyramid, Isovaleramid, Isocapronamid, Oenanthamid, Caprylsäureamid, Stearinsäureamid, *Undecylensäureamid*, welches noch nicht bekannt war, Schmelzp. 84,5 bis 85,5°, Oelsäureamid, *Korksäureamid* (Schmelzp. 216 bis 217°) und *Sebacinsäureamid* (Schmelzp. 208°). Auch die Amide der Elaïdinsäure und Δ_2-Tetrahydrobenzoësäure bilden sich nach diesem Verfahren in guter Ausbeute. Aus Lauronolsäure entstand als hauptsächlichstes Umwandlungsproduct *Campholacton*. *Ht.*

Emil Fischer. Einflufs der Salzbildung auf die Verseifung von Amiden und Estern durch Alkalien [2]). — Während Xanthin gegen Alkalien sehr resistent ist, zeigt Trimethylxanthin gegen Basen eine grofse Empfindlichkeit. Die weitere Verfolgung dieser

[1]) Ber. 31, 2344—2350. — [2]) Daselbst, S. 3266—3277.

Erfahrung hat Verfasser zunächst in der Puringruppe zu der Ueberzeugung geführt, dafs die Verseifbarkeit von Säureamidgruppen durch Alkali viel rascher fortschreitet, wenn das System neutral ist, dafs also die Salzbildung die Verseifbarkeit erschwert. Directe quantitative Bestimmungen bei der *Harnsäure* und ihren *Methylderivaten*, sowie bei den *Dioxy-* und *Monooxypurinen* haben dieses bestätigt. Die Resultate finden sich in vorliegender Abhandlung tabellarisch zusammengestellt. Zu ähnlichen Schlüssen führt die Betrachtung der *gechlorten Purine*, sowie ein Vergleich zwischen *Bromxanthin*, *Bromtheobromin* und *Bromcaffeïn*. — Verfasser hat die Versuche auch auf andere Körpergruppen ausgedehnt. Die *Cyanursäure* hat sich gegen Alkali viel beständiger erwiesen als *Trimethylisocyanurat*. Das letztere zersetzt sich sehr leicht nach der Gleichung: $C_6H_9N_3O_3 + H_2O = C_5H_{11}N_3O_2 + CO_2$. Die entstandene Verbindung ist als *Trimethylbiuret* anzusehen. Es krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 126°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — Die Regel bestätigt sich auch bei den Derivaten der *Salicylsäure* und *p-Oxybenzoësäure*. Salicylamid und Salicylsäuremethylester, welche noch Alkalisalze bilden, zeigen eine gröfsere Beständigkeit bei der Verseifung als die neutralen Verbindungen Methylsalicylamid und Methylsalicylsäureester. Ein ähnliches Resultat gab der Vergleich des p-Oxybenzoësäureesters und des Anissäuremethylesters. Weitere Beweise für die Gültigkeit dieser Regel lieferten die Verseifung des *Acetessigesters* und *Dimethylacetessigesters* (bei 0°), sowie der *Hippursäure* und des *Benzoylmethylamids*. Auch bei den *Cyaniden* liegen die Verhältnisse ähnlich. Der Einflufs der Salzbildung tritt übrigens auch bei den Umsetzungen mit Kaliumhydrosulfid hervor. — Die Erkenntnifs dieser Regel hat nicht nur für die Verwandtschaftslehre theoretische Bedeutung, sondern es lassen sich aus derselben auch praktische Vortheile bei präparativen Arbeiten ziehen. Das Phänomen läfst sich im Lichte der modernen Lösungstheorie erklären. *Ht.*

Oechsner de Coninck. Ueber die Oxydation einiger Amide und Thioamide [1]. — *Acetamid* wird durch concentrirte alkalihaltige Lösungen von unterchlorigsaurem Natrium oder Kalium, besonders leicht aber durch lauwarme concentrirte Chlorkalklösung unter Stickstoffentwickelung oxydirt. *Thioharnstoff* wird von Natriumhypochlorit weniger leicht als Harnstoff angegriffen; die Producte sind Stickstoff, Kohlendioxyd, Schwefelsäure und Wasser.

---

[1]) Compt. rend. **126**, 907.

Phenylharnstoff entwickelt mit dem gleichen Reagens in der Kälte wenig, beim Erwärmen mehr Stickstoff. *Phenylthioharnstoff* ist weit beständiger; neben wenig Stickstoff entstehen Schwefelsäure und ein dunkelgelber Farbstoff. *Sarcosin* wird schwierig oxydirt, leicht und vollständig dagegen der *Oxaminsäureäthylester*. *O. H.*

W. Eschweiler in Hannover. Verfahren zur Darstellung von Imidohydrinen aus den entsprechenden Imidoäthern. [D. R.-P. Nr. 97 558] [1]). — Läfst man auf einen freien Imidoäther Wasser einwirken, so bildet sich ein *Imidohydrin*: R.C(OR')=NH + H_2O = R.C(OH)=NH + R'OH. Desgleichen bilden sich die Imidohydrine aus den Salzen der Imidoäther durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und einer zur Bindung der Säure geeigneten Base (oder eines Salzes). Sie sind den Säureamiden isomer, besitzen aber höhere Schmelzpunkte und geben mit Säuren beständige Salze. Die Imidohydrine wandeln sich in Salze der ihnen entsprechenden Säuren um, wenn man ihre wässerige Lösung mit der wässerigen Lösung eines Salzes versetzt, dessen Base mit der betreffenden Säure ein schwer lösliches Salz bildet. Dargestellt wurden: *Glycolimidohydrin*, *Lactimidohydrin* und *Oxyisobutyrimidohydrin*. *Sd.*

Paul C. Freer und P. L. Sherman jun. Formamid und seine Natrium- und Silbersalze [2]). — Man erhält bei der Destillation von ameisensaurem Ammonium als Product nur ein durch mannigfache Zersetzungsproducte stark verunreinigtes *Formamid*, indem das ameisensaure Ammonium sich dabei hydrolytisch in Ameisensäure und Ammoniak und das Formamid in Blausäure und Wasser, sowie in Kohlenoxyd und Ammoniak spaltet. Aus diesem Producte durch Fractionirung reines *Formamid* zu gewinnen, gelingt nicht. Die Hydrolyse des ameisensauren Ammoniums wird aber dadurch verhindert, dafs man die Erhitzung in einem Strome von trockenem Ammoniak vornimmt, und wenn man im Vacuum destillirt, so tritt auch keine Spaltung des Formamids ein. Auf solche Weise erhält man durch Destillation unter $^1/_2$ mm Druck bei 85 bis 95° neutrales, reines *Formamid* in Gestalt eines farblosen, stark lichtbrechenden, sehr hygroskopischen Oeles, das bei — 1° zu einer weifsen, krystallinischen, aus Nadeln bestehenden, in Wasser anfangs ohne Zersetzung löslichen Masse vom spec. Gew. 1,16 bei 4° erstarrt. Auch durch verdünnte Alkalien wird das Formamid bei 0° nicht zersetzt. Destillirt man das Formamid unter gewöhnlichem Druck, so zersetzt es sich in

[1]) Patentbl. 19, 420. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 223—288.

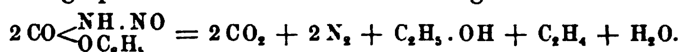
Blausäure, Wasser, Kohlenoxyd und Ammoniak. Das aus reinem Formamid nach der früher [1]) angegebenen Vorschrift dargestellte *Natriumformamid* ist im reinen Zustande beständig, zersetzt sich aber leicht in der Wärme und an feuchter Luft. Es reagirt nicht mit Jodäthyl, Acetylchlorid und Benzoylchlorid. In absolutem Alkohol mit alkoholischem Silbernitrat behandelt, giebt es *Silberformamid* in Gestalt eines rein weifsen, käsigen Niederschlages, der durch Licht und Wärme leicht geschwärzt wird. Das nach den Angaben von Titherley [2]) aus Natramid und Formamid dargestellte *Natriumformamid* gab nur dann einen orangefarbenen Niederschlag von Silberformamid, wenn das Natramid und das Formamid nur eine Stunde in Benzol zusammen gekocht wurden. Beim längeren Kochen erhält man aus dem Producte rein weifses *Silberformamid.* Beim kürzeren Kochen bleibt etwas Natramid unverändert, welches dann mit dem Silbernitrat einen farbigen Niederschlag giebt. *Wt.*

Martin Onslow Forster. Quecksilberacetamid [3]). — Eine Beobachtung, dafs *Quecksilberacetamid* mit Phenylhydrazin reagirt, führte Verfasser dazu, das Verhalten dieser Verbindung zu einer Reihe typischer Stickstoffderivate zu untersuchen. *Hydroxylamin* wirkt verschieden ein, je nachdem die freie Base oder ihr Hydrochlorid zur Anwendung kommt. Im ersteren Falle verläuft die Reaction nach der Formel: $5\,NH_2.OH + 4\,Hg(NH.CO.CH_3)_2 = 8\,NH_2.CO.CH_3 + 4\,Hg + 2\,N_2 + HNO_2 + 3\,H_2O$, während bei Einwirkung von dem Hydrochlorid die Zersetzung nach der Gleichung: $6\,NH_2.OH, HCl + 9\,Hg(NH.CO.CH_3)_2 = 18\,NH_2.CO.CH_3 + 3\,Hg_2Cl_2 + 3\,Hg + 2\,N_2 + 2\,HNO_2 + 2\,H_2O$ stattfindet. Mit *β-Phenylhydroxylamin* reagirt Quecksilberacetamid unter Bildung von *Azoxybenzol* als Haupt- und *Nitrosobenzol* als Nebenproduct, gemäfs den Gleichungen: $2\,C_6H_5.NH.OH + Hg(NH.CO.CH_3)_2 = (C_6H_5)_2N_2O + 2\,NH_2.CO.CH_3 + Hg + H_2O$ und $C_6H_5.NH.OH + Hg(NH.CO.CH_3)_2 = C_6H_5.NO + 2\,NH_2.CO.CH_3 + Hg$. — Die Wirkung des *Hydrazins* ist dem des Hydroxylamins ähnlich, jedoch wird hier die ganze Stickstoffmenge des Hydrazins in Freiheit gesetzt. Die Einwirkung des *Phenylhydrazins* ist eine sehr complicirte und verläuft bei Anwendung von trockenem Quecksilberacetamid unter starker Wärmeentwickelung, Bildung von Stickstoff und von Benzol. Bei der mehr gemäfsigten Reaction in Wasserlösung resultiren aufserdem Anilin und eine

[1]) Amer. Chem. J. 18, 580. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 460; JB. f. 1897, S. 2747 ff. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 783—796; Chem. News 78, 250.

krystallisirende Quecksilberverbindung (Quecksilberdiphenyl?). — *Hydrazobenzol* wird von der Amidverbindung in *Azobenzol* übergeführt: $(C_6H_5)_2N_2H_2 + Hg(NH.CO.CH_3)_2 = (C_6H_5)_2N_2 + 2NH_2.CO.CH_3 + Hg$, während *Diazoamidobenzol* ein krystallisirtes Product, wahrscheinlich eine Additionsverbindung, liefert. In Anilin löst sich Quecksilberacetamid ohne Veränderung auf. Dieser Körper wirkt also in vielen Fällen oxydirend oder dehydrogenisirend ein. Auf primäre und secundäre Hydrazine und gegen primäre Hydroxylamine kann derselbe als Reagens benutzt werden. *Ht.*

Johannes Thiele und Frankland Dent. Zur Kenntnifs der Urethane [1]). — Thiele und Lachmann [2]) haben nachgewiesen, dafs Nitrosourethan durch verdünnte Säuren schon unter 0° gespalten wird nach der Gleichung:



$$2\,CO\langle{}^{NH.NO}_{OC_2H_5} = 2\,CO_2 + 2\,N_2 + C_2H_5.OH + C_2H_4 + H_2O.$$

Die Verfasser haben andere Nitrosocarbamate derselben Reaction unterworfen, wobei der Methylester ein besonderes Interesse bot, da hierbei möglicherweise, namentlich in Anbetracht der niedrigen Temperatur, Methylen entstehen konnte. In dieser Hinsicht gaben die Versuche jedoch ein negatives Resultat. — *Nitrocarbaminsäuremethylester*, $NO_2.NH.CO.OCH_3$, dargestellt wie Nitrourethan [3]), krystallisirt in glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 88°. Ammonium-, Kalium-, Quecksilber- und Silbersalz wurden analysirt. Mit Zinkstaub und Eisessig wird der Ester zu *Nitrosocarbaminsäuremethylester*, $NO.NH.CO.OCH_3$, reducirt. Krystallisirt aus Aether-Ligroin in schönen gelben Nadeln, schmilzt bei 61°. *Ammoniumsalz*, $C_2H_4O_2N_2.NH_3$, *Silbersalz*, $C_2H_3O_3N_2Ag$. Bei der Spaltung des Esters mit verdünnter Schwefelsäure (bei —8°) bilden sich als gasförmige Producte nur Kohlendioxyd und Stickstoff. Die Lösung enthält etwas Methylschwefelsäure. Mellithsäure, die sich schwer esterificirt, spaltet den Ester in gleicher Weise. Das Gas enthielt keine ungesättigte Verbindung. Dasselbe Resultat gaben die Spaltungen mit Wasser (40°) und andere Reagentien. Wahrscheinlich vereinigt sich das primär gebildete Methylen mit Wasser zu Methylalkohol. Die Erwartung, dafs Nitrosourethan bei der Spaltung primär Aethyliden und secundär Aethylen liefern sollte, hat sich nicht bestätigt. — *Chlorkohlensäure-p-nitrobenzylester*, $Cl.CO.OCH_2.C_6H_4.NO_2$, (Schmelzp. 32°) liefert, mit Ammoniak in Benzollösung behandelt, *p-Nitrobenzylcarbamat*, $NH_2.CO.OCH_2.C_6H_4.NO_2$, blafsgelbe Blätter vom Schmelzp. 154°. Liefert beim

[1]) Ann. Chem. 302, 245—272. — [2]) JB. f. 1895, S. 1423. — [3]) Daselbst.

Nitriren *Nitrocarbaminsäurenitrobenzylester*, $NO_2.NH.CO.OCH_2$ $.C_6H_4.NO_2$, (Schmelzp. 140°). Läfst sich nicht zu einem Nitrosourethan reduciren. Weiter wurden dargestellt: *Chlorocarbonat des Glycolsäureesters*, $Cl.CO.OCH_2.CO_2C_2H_5$, stark riechende Flüssigkeit, die bei 182 bis 183° (714 mm Druck) siedet; *Carbamat des Glycolsäureesters*, $NH_2.CO.OCH_2.CO_2C_2H_5$, schmilzt bei 61°; *Nitrocarbamat des Glycolsäureesters*, $NO_2.NH.CO.OCH_2.CO_2C_2H_5$, farblose Blätter, Schmelzp. 80°, läfst sich nicht reduciren; *Chlorocarbonat des Milchsäureesters*, $Cl.CO.OCH(CH_3).CO_2C_2H_5$, Siedep. 180° unter 714 mm Druck; *Carbamat des Milchsäureesters*, NH_2 $.CO.OCH(CH_3).CO_2C_2H_5$, dünne Blätter, Schmelzp. 65,5°; *Nitrocarbamat* desselben, $NO_2.NH.CO.OCH(CH_3).CO_2C_2H_5$, monosymmetrische Tafeln, schmilzt bei 68°, liefert kein Nitrosourethan. — Salpetrige Säure wirkt auf die Urethane derart ein, dafs aufser Kohlensäure, Stickstoff und Alkohol Olefin entsteht. Mit positivem Erfolg wurden untersucht Urethan, Carbaminsäure-Propyl-, -Isopropyl- und -Isobutylester. Dagegen wurde aus Carbaminsäuremethyl-, -Allyl- und -Benzylester bei dieser Reaction kein ungesättigter Kohlenwasserstoff gewonnen. Auch die oben genannten Carbamate des Milchsäureesters, Glycolsäureesters und Nitrobenzylalkohols verhielten sich in dieser Hinsicht negativ. *Ht.*

George Young und Ernest Clarke. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Acetylurethan [1]. — Zwischen den Formeln des Acetessigesters und des Acetylurethans, $CH_3.CO.NH.CO$ $.OC_2H_5$, herrscht eine gewisse Analogie. Die vorliegende Untersuchung wurde vorgenommen, um das Verhalten des Acetylurethans gegenüber ammoniakalischen Basen mit dem des Acetessigesters zu vergleichen. Die Leichtigkeit der Einwirkung ist von dem mehr oder weniger ausgeprägten basischen Charakter der Ammoniakverbindung abhängig. Ammoniak und Methylamin wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Acetylurethan ein, Anilin, Phenylcarbamid, die Naphtylamine und Piperidine erst bei höherer Temperatur, während Diphenylamin, Acetanilid und Acetylharnstoff gar nicht in Reaction treten. Ammoniak reagirt in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Essigäther und Acetylharnstoff ein, während beim Erhitzen auf 100° die Reaction ausschliefslich nach der Gleichung $CH_3.CO.NH.CO$ $.OC_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.NH_2 + C_2H_5.OH + CO_2$ verläuft. Methylamin liefert nur *Acetylmethylcarbamid*, $CH_3.CO.NH.CO$ $.NH.CH_3$, vom Schmelzp. 179 bis 180°. Anilin giebt (bei 125

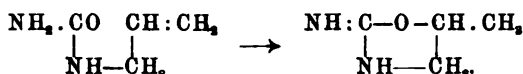
[1] Chem. Soc. J. 73, 361—368; Chem. News 77, 162.

bis 160° unter Druck) entsprechend hauptsächlich *Acetylphenylcarbamid*, $CH_3.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$, welches bei 183° schmilzt. In gleicher Weise bilden sich aus den Naphtylaminen *Acetyl-α-naphtylcarbamid*, $CH_3.CO.NH.CO.NH.C_{10}H_7$, (Schmelzp. 214 bis 215°) und *Acetyl-β-naphtylcarbamid* vom Schmelzp. 202 bis 203°. Nebenbei entstehen kleine Mengen der Acetylnaphtylamine. Mit Piperidin giebt das Acetylurethan (bei 150 bis 155°) als Hauptproduct *Acetylpiperidin*, während *Piperidylcarbamid* und *Acetylpiperidylcarbamid* als Nebenproducte auftreten. Phenylcarbamid liefert hauptsächlich *s-Diphenylharnstoff* und *Acetylphenylcarbamid* neben wenig Harnstoff, Cyanursäure und Acetanilid. Beim trockenen Erhitzen von Acetamid und Acetylurethan auf 160° entstehen Acetylharnstoff und Essigäther. *Ht.*

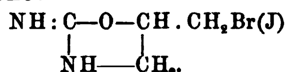
J. T. Halsey. Ueber die Vorstufen des Harnstoffs [1]. — Hofmeister hat nachgewiesen, dafs verschiedene stickstoffhaltige und stickstofffreie Verbindungen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak Harnstoff liefern. Verfasser hat feststellen wollen, welche Verbindungen hier als Vorstufen der Oxydation auftreten. Bei der Oxydation von Glycocoll, Asparaginsäure, Leucin, Leim und Eiweifs wurde Oxaminsäure reichlich gebildet. Aus Glycocoll wurde aufserdem Formamid erhalten. Auch die stickstofffreien Substanzen, wie Glycolsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Pyrogallol und Aceton lieferten bei der Oxydation in Gegenwart von Ammoniak erhebliche Mengen Oxaminsäure. In allen diesen Fällen bildet sich Harnstoff als Endproduct der Reaction. Andererseits tritt aber Oxaminsäure auf auch bei der Oxydation des Traubenzuckers und Glycerins, welche nicht Harnstoff liefern. Da indessen Oxaminsäure und Formamid selbst bei der Oxydation nur verhältnifsmäfsig wenig Harnstoff liefern, so ist Verfasser der Ansicht, dafs dort, wo die Harnstoffbildung reichlicher erfolgt, andere unbekannte Zwischenglieder den Uebergang in Harnstoff vermitteln. Die Annahme, dafs Oxaminsäure und Formamid auch nicht als die eigentlichen Vorstufen des Harnstoffs im Organismus anzusehen sind, wurde durch die vom Verfasser angestellten Thierversuche bestätigt. *Ht.*

Ernst Schmidt. Ueber Pseudoharnstoffe [2]. — Bei der Aehnlichkeit, welche Thiosinnamin mit dem Allylharnstoff zeigt, konnte man erwarten, dafs auch dieser einer molekularen Umlagerung zu einem cyklischen Pseudoharnstoff fähig sein mufste:

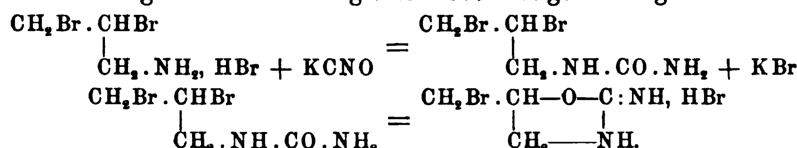
[1] Zeitschr. physiol. Chem. 25, 325—336. — [2] Arch. Pharm. 236, 441—445.



Wie Gabriel[1]) erwiesen hat, findet die Umlagerung in der That auch hier statt beim Erwärmen mit rauchender Chlor- und Bromwasserstoffsäure bei 100°. Bei Allylthioharnstoff verläuft sie aber auch bei Einwirkung von Brom und Jod bei gewöhnlicher Temperatur[2]). Wie aus den vom Verfasser veranlafsten, unter referirten Untersuchungen von Rundqvist, hervorgeht, sind der von Andreasch[3]) durch Einwirkung von Brom auf Allylharnstoff gewonnene Brompropylenharnstoff, sowie der Jodpropylenharnstoff solche Pseudoharnstoffe:

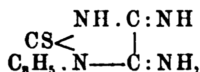


Aus den Untersuchungen ergiebt sich weiter, dafs ein mit dem genannten Brompropylenpseudoharnstoff identischer Körper durch Umsetzung zwischen Kaliumcyanat und Dibrompropylamin entsteht. Die Bildung dürfte nach folgenden Gleichungen erfolgen:

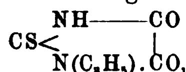


Auch bei dem Diallylharnstoff und Diallylthioharnstoff (Sinapolin) wurde die Bildung von halogensubstituirten Pseudoharnstoffen, bei Einwirkung von Brom und Jod, constatirt. *Ht.*

Carl Rundqvist. Ueber allylsubstituirte Harnstoffe und Thioharnstoffe[4]). — I. *Thiosinnamindicyanid.* Nach Maly's[5]) Angabe schmilzt der aus Thiosinnamindicyanid gewonnene Allylharnstoff bei 141°, während der auf anderem Wege dargestellte sich bei 85° verflüssigt. Es könnte hier eine Isomerie vorliegen. *Thiosinnamindicyanid,*

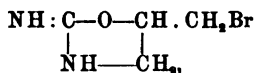


mikroskopische Tafeln von goldgelber Farbe, zersetzt sich bei 193°, ohne zu schmelzen. Durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Verbindung in *Allylthioparabansäure,*



[1]) JB. f. 1889, S. 678. — [2]) JB. f. 1895, S. 1430. — [3]) JB. f. 1884, S. 502. — [4]) Arch. Pharm. 236, 445–477. — [5]) JB. f. 1868, S. 664.

vom Schmelzp. 89° übergeführt. Ihre Verbindungen mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Kupferchlorid wurden analysirt. Durch Silbernitrat wird sie leicht entschwefelt unter Bildung vom *Silbersalz* der *Allylparabansäure*, $C_6H_5AgN_2O_3$. Die freie Säure bildet nadelförmige Krystalle, die bei 140° schmelzen. Durch fortgesetztes Kochen mit Silbernitrat wird die Allylparabansäure weiter in Allylharnstoff und Oxalsäure zerlegt. Der erstgenannte zeigte den Schmelzp. 85°, woraus hervorgeht, dafs Maly's bei 141° schmelzender Körper entweder Silberoxalat oder ein Gemisch davon mit den Zersetzungsproducten des Allylharnstoffs war. — II. *Allylharnstoff.* Derselbe wurde sowohl aus Thiosinnamin durch Entschwefelung, als auch durch Umsetzung zwischen Allylaminsulfat und Kaliumcyanat gewonnen: $(C_3H_5.NH_2)_2, H_2SO_4 + 2KOCN = 2C_4H_8N_2O + K_2SO_4$. Der durch Ausziehen mit Alkohol erhaltene Harnstoff ist erst flüssig, erstarrt dann aber zu einer Masse von dünnen Nadeln (Schmelzp. 85°). Durch Addition von Brom wurde der *Dibrompropylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$, und aus diesem durch Kochen mit Wasser der *Brompseudoallylharnstoff*,



(Schmelzp. 118°) in Form des *Hydrobromids* (Schmelzp. 158°) erhalten. Der Umstand, dafs Allylharnstoff neutralen Charakter (Gadamer), der letztgenannte aber basische Eigenschaften besitzt, zeigt, dafs derselbe eine Pseudoharnstoffverbindung ist. Die beiden bromsubstituirten Körper besitzen die von Andreasch[1]) angegebenen Eigenschaften. Durch Jod in alkoholischer Lösung wird Allylharnstoff in ähnlicher Weise in das *jodwasserstoffsaure Salz* des *Jodpseudoallylharnstoffs*, $C_4H_8N_2OJ_2$, Schmelzp. 105 bis 108°, übergeführt. Das dem Dibromid entsprechende Dijodid wurde nicht erhalten. Sowohl das Hydrobromid des Brom-, als das Hydrojodid des Jodpseudoallylharnstoffs werden von Silberchlorid in die entsprechenden *Hydrochloride* übergeführt. Das *Jodohydrochlorid*, $C_4H_7JN_2O.HCl$, schmilzt bei 111°. Die bei Einwirkung von Kalihydrat gewonnene *freie Base*, $C_4H_7JN_2O$, bildet tafelförmige Krystalle, ist schwer löslich in kaltem Wasser, besitzt alkalische Reaction und schmilzt bei 104 bis 106°. Durch Kochen mit Silbernitrat wurde die Jodbase in *Oxypseudoallylharnstoff*, $C_4H_7(OH)N_2O$, verwandelt, welcher in Form seiner Platinchlorid- und Goldchloridverbindung isolirt wurde. Mit Methyljodid geben

[1]) JB. f. 1884, S. 502.

sowohl Brom-, als Jodpseudoallylharnstoff Additionsproducte, welche quaternäre Ammoniumbasen sind. Durch Reduction des Brompseudoallylharnstoffs mit Natriumamalgam und der entsprechenden Jodverbindung mit Zink und Essigsäure wurde Allylharnstoff wiedergewonnen. Durch Umsetzung zwischen Dibrompropylaminhydrobromid und Kaliumcyanat gelang es dem Verfasser, den Brompseudoallylharnstoff synthetisch darzustellen, eine Reaction, welche der Bildung des Propylenpseudoharnstoffs aus Monobrompropylaminbromid [1]) völlig entspricht (siehe vorstehendes Referat). — III. *Sinapolin.* Die Darstellung des *Diallylharnstoffs* geschieht am besten nach Will [2]) aus Senföl durch Kochen mit Barytwasser. Er nimmt in alkoholischer Lösung energisch Brom auf. Das durch Silberchlorid erhaltene Bromchlorid giebt ein *Pikrat*, $C_7H_{11}Br_3N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, dessen Existenz die Bildung eines Pseudoharnstoffderivats beweist, denn nur die cyklischen Harnstoffe liefern Pikrate. — IV. *Diallylthioharnstoff.* Derselbe wird am besten nach dem Verfahren von Hecht [3]), aus Allylsenföl und Allylamin, gewonnen. Er bildet grofse, glänzende, in Petroläther unlösliche Blätter vom Schmelzp. 49,5°. In seinem Verhalten gleicht er völlig dem Sinapolin. Die Halogenverbindungen geben mit Pikrinsäure Niederschläge, so dafs auch hier Ringschliefsung angenommen werden mufs. *Ht.*

A. Chassevant. Ueber die Fällung des Harnstoffs mit Phosphorwolframsäure [4]). — Die bekannte Methode von Pflüger und Bleibtreu, zur Trennung des *Harnstoffs* von anderen krystallisirenden stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Harns, beruht auf der Anwendung einer salzsauren Lösung von Phosphorwolframsäure, welche diese Stoffe fällt, während Harnstoff in Lösung bleibt. Verfasser hat indessen gefunden, dafs eine Lösung, welche 2 Proc. oder mehr Harnstoff enthält, mit dem genannten Reagens eine Fällung giebt. Die oben genannte Methode mufs deswegen so modificirt werden, dafs die zu untersuchende Flüssigkeit erst soweit verdünnt wird, dafs ihr Harnstoffgehalt nicht 2 Proc. erreicht. *Ht.*

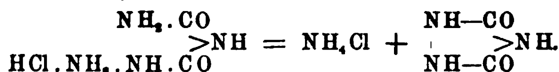
Hugo Schiff. Ueber Biuret und Biuretreaction [5]). — Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden schon im Jahresbericht für 1897 referirt [6]). *Ht.*

Johannes Thiele und Emil Uhlfelder. Ueber Nitro- und Amidobiuret [7]). — Durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure

---

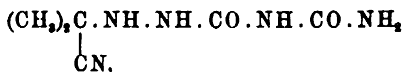
[1]) Hirsch, JB. f. 1890, S. 926. — [2]) Ann. Chem. 52, 26. — [3]) JB. f. 1890, S. 748. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 255—256. — [5]) Gazz. chim. ital. 28, I, 18—49. — [6]) JB. f. 1897, S. 1587. — [7]) Ann. Chem. 303, 93—107.

läſst sich das Biuret leicht in *Mononitrobiuret*, $NO_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$, überführen, ein krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 165°, in Wasser und Alkohol in der Kälte mit stark saurer Reaction schwer, in der Wärme leichter löslich. Von kochendem Wasser wird es in Kohlensäure, Stickoxydul und Harnstoff zersetzt. *Nitrobiuretkalium*, $C_2N_4H_2O_4K$. *Nitrobiuretsilber*, $C_2H_3N_4O_4Ag$. Von 100 proc. Salpetersäure wird das Nitroproduct weiter in *Dinitrobiuret*, $NO_2.NH.CO.NH.CO.NH.NO_2$, verwandelt. Nadeln, die bei 124° verpuffen. Starke zweibasische Säure. *Kaliumsalz*, $C_2HN_5O_6K_2$. In ähnlicher Weise wie Nitroharnstoff [1]) läſst sich das Nitrobiuret zu *Amidobiuret*, $NH_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$, reduciren, welches aus der Lösung mit Benzaldehyd als *Benzalamidobiuret*, $C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH.CO.NH_2$ (Schmelzp. 202°), abgeschieden wird. Die Benzalverbindung liefert, mit Alkohol befeuchtet und mit Salzsäure erwärmt, *salzsaures Amidobiuret*, $C_2H_6N_4O_2.HCl$. Krystallisirt in Fasern und Tafeln vom Schmelzp. 185°, leicht löslich in Wasser. *Amidobiuretnitrat*, $C_2H_6N_4O_2.HNO_3$. Beim Erhitzen spalten diese Salze Ammoniumsalz ab unter glatter Bildung des früher [2]) beschriebenen *Hydrazodicarbonimids* (Urazols):



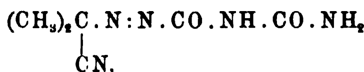
$$\begin{matrix} NH_2.CO \\ HCl.NH_2.NH.CO \end{matrix}\!\!>\!NH = NH_4Cl + \begin{matrix} NH-CO \\ | \\ NH-CO \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Vermischt man das Hydrochlorid mit Aceton und Natriumacetat, so entsteht *Acetonamidobiuret*, $(CH_3)_2C:N.NH.CO.NH.CO.NH_2$, schöne, weiſse, wasserlösliche Nadeln, Schmelzp. 189°. Diese Verbindung lagert Blausäure an unter Bildung des *Allophanylhydrazoisobutyronitrils*,



$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.NH.NH.CO.NH.CO.NH_2 \\ | \\ CN,\end{matrix}$$

Tafeln und Säulen, Schmelzp. 146°, welches durch Oxydation mit Permanganatlösung in *Allophanylazoisobutyronitril*,



$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.N:N.CO.NH.CO.NH_2 \\ | \\ CN,\end{matrix}$$

übergeht. Gelbe, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 127°, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Salpetrige Säure führt das Amidobiuret, wie das Semicarbazid, in ein Azid, *Allophansäureazid*,

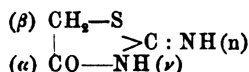


$$NH_2.CO.NH.CO.N\!\!<\!\begin{matrix} N \\ | \\ N, \end{matrix}$$

[1]) Thiele u. Heuser, JB. f. 1895, S. 1425. — [2]) Thiele u. Stange, JB. f. 1894, S. 1202.

über. Schmelzp. 195°, fast unlöslich in Wasser und Aether. Beim Kochen mit Wasser spaltet es Stickstoffwasserstoffsäure ab unter Bildung von Harnstoff und giebt, mit Alkohol gekocht, Allophansäureester. Bei Einwirkung von Ammoniak bildet sich nicht Allophansäureamid (Biuret), sondern *Allophansäureïmid*, $(NH_2.CO.NH.CO)_2NH$, oder *Tetruret*. Rhombische Prismen vom Schmelzp. 186°, leichter löslich als Biuret. Die Reaction mit Kupfersulfat und Alkali ist tiefviolett und intensiver als die Biuretreaction. *Ht.*

Rudolf Andreasch. Ueber einige Thioharnstoffderivate [1]). — *Thiohydantoine.* Durch Erwärmen der betreffenden Thioharnstoffe mit Chloressigsäure resp. α-Brompropionsäureester in alkoholischer Lösung wurden folgende Thiohydantoine dargestellt, deren Bezeichnung im Sinne des Schemas



erfolgt ist. *n-Aethylthiohydantoin*, $C_5H_8ON_2S$, farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 144°. *n-ν-Diäthylthiohydantoin*, $C_7H_{12}ON_2S$, sehr leicht lösliche, bei 41° schmelzende Nadeln. *β-Methyl-n-Aethylthiohydantoin*, $C_6H_{10}ON_2S$, *Aethylallylthiohydantoin*, $C_8H_{10}ON_2S$, und *Aethylphenylthiohydantoin*, $C_{11}H_{12}ON_2S$, wurden nur in Gestalt von schwach gelblich gefärbten, dickflüssigen Oelen erhalten; aus letzterem Thiohydantoin entsteht durch Benzaldehyd ein in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 90° krystallisirendes Condensationsproduct, das *β-Benzylidenäthylphenylthiohydantoin*, $C_{18}H_{16}ON_2S$. *β-Methyläthylphenylthiohydantoin* bildet glashelle Nadeln vom Schmelzp. 101°. — *Thioparabansäuren* und *Parabansäuren*. Die geschwefelten Parabansäuren wurden durch Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung des betreffenden Thioharnstoffes und Erhitzen des entstandenen Cyanides mit Salzsäure erhalten. Zur Reindarstellung hat sich in den meisten Fällen das Ausschütteln mit Aether bewährt. Die Ueberführung der Thioparabansäuren in die Parabansäuren geschah durch Erwärmen mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung. Es wurden auf diese Weise erhalten: *Aethylthioparabansäure*, $C_5H_6O_2N_2S$, feine, strahlig angeordnete, goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 66°. *Aethylparabansäure*, $C_5H_6O_3N_2$, farblose, harnstoffähnliche Nadeln (Schmelzp. 45°). *Diäthylthioparabansäure*, $C_7H_{10}O_2N_2S$, flache, gelbe Nadeln oder dickere Prismen (Schmelzp. 102°). *Diäthylparabansäure*, $C_7H_{10}O_3N_2$, sehr

[1]) Ber. 31, 137—139; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1585.

leicht lösliche, farblose Nadeln vom Schmelzp. 46°. *Methyläthylthioparabansäure*, $C_6H_8O_2N_2S$, feine, gelbe, lockere Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 62° liegt, und die beim Entschwefeln in die jüngst von W. van der Slooten[1]) aus Aethyltheobromin durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene *Methyläthylparabansäure*, $C_6H_8O_3N_2$, vom Schmelzp. 44° übergehen. *Methylallylthioparabansäure*, $C_7H_8O_2N_2S$, sehr feine, gelbe, bei 56° schmelzende Nadeln, daraus erhältlich die *Methylallylparabansäure*, $C_7H_8O_3N_2$, schwer krystallisirende, in Wasser ölig werdende Nadeln vom Schmelzp. 42 bis 43°. *Aethylallylthioparabansäure*, $C_8H_{10}O_2N_2S$, aus feinen, goldgelben Nadeln bestehender, atlasglänzender Krystallfilz (Schmelzp. 54°), durch Entschwefeln in die entsprechende *Aethylallylparabansäure*, $C_8H_{10}O_3N_2$, feine, weifse, spröde, bei 66° schmelzende Nadeln, übergehend. *Methylphenylthioparabansäure*, $C_{10}H_8O_2N_2S$, krystallisirt in schwefelgelben, feinen Nadeln oder orangegelben, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 170°. Durch Baryumcarbonat wurde dieselbe in Oxalsäure und Methylphenylthioharnstoff gespalten. Silbernitrat führte sie in *Methylphenylparabansäure*, $C_{10}H_8O_3N_2$, über, die cholestrophanähnliche Blättchen vom Schmelzp. 148° darstellt. *Aethylphenylthioparabansäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, bildet äufserst prächtige, hochgelbe, an Jodblei erinnernde Schuppen, die einen Schmelzp. von 174° aufweisen; die entsprechende *Aethylphenylparabansäure*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, bildet warzenförmige, aus feinen Nädelchen zusammengesetzte Krystallaggregate, die bei 97° schmelzen. *Diphenylthioparabansäure*, $C_{15}H_{10}O_2N_2S$, stellt bronzefarbige, lockere, wollige Krystallnadeln dar (Schmelzp. 228°) und geht beim Entschwefeln in die bereits bekannte *Diphenylparabansäure*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, über. *Di-p-tolylthioparabansäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2S$, bildet ebenfalls wollige, bronzefarbige Nädelchen, die einen zähen Krystallfilz darstellen; Schmelzp. 236°. Die daraus erhaltene, in flachen, weifsen Nadeln krystallisirende Di-p-tolylparabansäure ist mit der bereits auf anderem Wege erhaltenen Verbindung identisch. Unsymmetrisch zweifach substituirte Thioharnstoffe scheinen sich mit Cyangas nicht zu verbinden. Thiosemicarbazide dagegen scheinen sich wie die symmetrisch substituirten Thioharnstoffe zu verhalten, worüber Versuche im Gange sind. *Min.*

Oscar Loew. Ueber die Giftwirkung einiger Derivate des Hydrazins[2]). — Die Untersuchung bezieht sich auf Semicarbazid, Amidoguanidin und Brenzcatechinmonokohlensäurehydrazid. Das

[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 5—6. — [2]) Chemikerzeit. 22, 349—351.

Resultat derselben ist, dafs Hydrazide, welche mit Aldehyden leicht reagiren, giftig für Pflanzen und niedere Thiere (Infusorien und Flagellaten) sind. Semicarbazid und Amidoguanidin wirken schwächer, Brenzcatechinmonokohlensäurehydrazid ungefähr ebenso stark wie das freie Hydrazin. Das freie Semicarbazid ist ein intensiveres Gift als Amidoguanidinnitrat. *Ht.*

A. Goldberg in Chemnitz, W. Siepermann u. H. Flemming in Kalk. Verfahren zur Darstellung von Guanidinsalzen. [D. R.-P. Nr. 97820][1]). — Das bekannte Darstellungsverfahren von *Guanidin* durch Schmelzen von Rhodanammonium giebt eine bessere Ausbeute, wenn man dem Rhodanammonium ein Oxyd oder Salz eines Schwermetalls beimischt und die Mischung in einer Ammoniakatmosphäre eventuell unter Druck erhitzt: $2\,NH_4CNS + 2\,PbSO_4 + 4\,NH_3 = (CN_3H_5)_2.H_2SO_4 + 2\,PbS + (NH_4)_2SO_4$. Man kann auch das Rhodanat eines Schwermetalls in einer Ammoniakatmosphäre oder ein Ammoniakdoppelsalz des Schwermetallrhodanats erhitzen: $Pb(CNS)_2 + 2\,NH_3 = CN_3H_5.HCNS + PbS$, oder $Cu_2(CNS.NH_3)_2 = CN_3H_5.HCNS + Cu_2S$. Es ist zweckmäfsig, der Mischung eine indifferente Substanz (Holzkohlenpulver) zuzusetzen. *Sd.*

Johannes Thiele. Zur Kenntnifs des Amidoguanidins. I. *Condensationsproducte des Amidoguanidins mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe*, von Johannes Thiele und Eduard Dralle[2]). — Das Amidoguanidin, $NH:C(NH_2).NH.NH_2$, condensirt sich mit Aldehyden und Ketonen, je nach der Constitution derselben, in verschiedener Weise. Aus Acetaldehyd und Amidoguanidinnitrat erhält man *Acetaldehydamidoguanidinnitrat*, $CH_3.CH:N.NH.C(NH_2):NH.NO_3H$, welches prismatische Säulen vom Schmelzp. 144° bildet und sich in heifsem Wasser und Alkohol leicht unter theilweiser Abspaltung des Aldehyds löst; die freie Base ist sehr zersetzlich. — *Chloralamidoguanidin*, $CCl_3.CH:N.NH.C(NH_2):NH$. Das Nitrat, $C_3H_5N_4Cl_3.NO_3H + H_2O$, wird in prismatischen Krystallen aus Amidoguanidinnitrat und Chloralhydrat erhalten, ist leicht zersetzlich, schmilzt bei 113° unter Zersetzung und wird von Alkalien in Chloroform und Amidoguanidin gespalten; das Chlorhydrat, $C_3H_5N_4Cl_3.HCl + 2\,H_2O$, krystallisirt aus wenig Wasser von 30° in Tafeln vom Schmelzp. 83 bis 84° und ist in Alkohol und Aether schwer löslich. — *Amidoguanidinglyoxylsäure*, $(NH_2)(NH)C.NH.N:CH.COOH + H_2O$, bildet sich durch Kochen gleicher Moleküle von Amidoguanidinchlorhydrat und Chloralhydrat

[1]) Patentbl. 19, 477. — [2]) Ann. Chem. 302, 275—299.

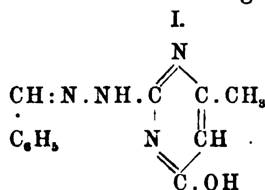
in concentrirter wässeriger Lösung, ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak und schmilzt bei 150 bis 157° unter Zersetzung. Das Chlorhydrat, $C_3H_6O_2N_4 . HCl + H_2O$ (weiſse Nadeln), schmilzt bei 197° unter Zersetzung, das Nitrat, $C_3H_6O_2N_4 . HNO_3 + H_2O$, bei 182° unter Verpuffung, das Sulfat, $(C_3H_6O_2N_4)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$ (glänzende Blättchen), bei 136 bis 137° (Zersetzung). Das Calciumsalz, $C_3H_5O_2N_4ca + H_2O$, bildet farblose Blätter, das Baryumsalz, $C_3H_5O_2N_4ba + H_2O$, Prismen, das Silbersalz, $C_3H_5O_2N_4Ag + H_2O$, einen weiſsen Niederschlag. Durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und Salzsäuregas entsteht das *Methylesterchlorhydrat*, $C_4H_8O_2N_4 . HCl + \frac{1}{2}H_2O$, welches prismatische Krystalle bildet und bei 106 bis 108°, krystallwasserfrei bei 160°, unter Zersetzung schmilzt; der freie Methylester schmilzt bei 187 bis 188° (Zersetzung), ist in heiſsem Wasser und Alkohol leicht löslich und wird schon durch kochendes Wasser verseift. Durch Reduction der Amidoguanidinglyoxylsäure mit Zinn und Salzsäure entsteht eine *Base*, $C_3H_6ON_4$, welche ein Chlorhydrat, $C_3H_6ON_4 . HCl + H_2O$, und ein Nitrat, $C_3H_6ON_4 . NO_3H$ (Schmelzp. 308°), liefert. — *Glyoxalbisamidoguanidin*, $(NH_2)(NH)C . NH . N : CH . CH : N . NH . C(NH)(NH_2) + H_2O$, wird durch Kochen der Lösung des Nitrats (s. u.) mit starker Natronlauge erhalten, bildet lange, gelbliche Blätter und schmilzt bei 265 bis 266° unter Zersetzung. Das Nitrat, $C_4H_{10}N_8(NO_3H)_2$, bildet sich beim Kochen von Amidoguanidinchlorhydrat mit Dichloraldehyd in wässeriger Lösung und Fällen mit Salpetersäure; es krystallisirt aus Wasser in weiſsen Blättchen und schmilzt bei 292° unter Zersetzung. Die Silbernitratverbindung des Glyoxalbisamidoguanidins, $C_4H_{10}N_8 . AgNO_3$, aus der Base und Silbernitrat, ist ein gelblicher Niederschlag; das Chlorhydrat, $C_4H_{10}N_8 . 2HCl$ (Schmelzp. 277°), bildet Nadeln, das Platindoppelsalz, $C_4H_{10}N_8 . H_2PtCl_6$, goldgelbe Nadeln, das Sulfat, $C_4H_{10}N_8 . H_2SO_4 + 4H_2O$, Krystalle vom Schmelzp. 280 bis 281°, das Dichromat, $C_4H_{10}N_8 . H_2Cr_2O_7$, rothe, mikroskopische Prismen, das Nitrit, $C_4H_{10}N_8 . 2HNO_2$ (Schmelzp. 211°), mikroskopische Nadeln. — *Monochloraldehydamidoguanidin*, $CH_2Cl . CH : N . NH . C(NH_2)(NH)$. Das Nitrat, $C_3H_7N_4Cl . HNO_3$, aus Monochloraldehyd und Amidoguanidinnitrat, bildet weiſse, salmiakartige Krystalle vom Schmelzp. 144° (Zersetzung) und geht beim Kochen mit Wasser in Glyoxalbisamidoguanidinnitrat über. — *Diacetylbisamidoguanidin*, $(NH_2)(NH)C . NH . N : C(CH_3) . C(CH_3) : N . NH . C(NH_2)(NH)$, aus Diacetyl und Amidoguanidin, bildet gelbe Krystalle

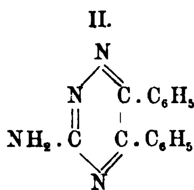
vom Schmelzp. 248 bis 249° (Zersetzung), ist in kaltem Wasser fast, in Alkohol und Aether ganz unlöslich, schwer löslich in heifsem Wasser. Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_8 . 2HCl + 2H_2O$ (lange Nadeln), schmilzt bei 308°, das Nitrat, $C_6H_{14}N_8 . 2HNO_3$ (weifse, mikroskopische Krystalle), bräunt sich von etwa 240° an, ohne zu schmelzen, das Platindoppelsalz, $C_6H_{14}N_8 . PtCl_6H_2 + 2H_2O$, bildet gelbe Nadeln. — *Dioxyweinsäurebisamidoguanidin*, $(NH_2)(NH)C . NH . N : C(COOH) . C(COOH) : N . NH . C(NH_2)(NH) + 2H_2O$, bildet sich aus Amidoguanidinchlorhydrat und dioxyweinsaurem Natrium in verdünnter, salzsaurer Lösung, ist ein in organischen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag, löst sich in verdünnter Salzsäure und in Alkalien und bräunt sich von etwa 230° an, ohne zu schmelzen. Das Chlorhydrat, $C_6H_{10}O_4N_8 . 2HCl + 2H_2O$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 235° unter Zersetzung; das Calciumsalz, $C_6H_8O_4N_8Ca + 4H_2O$, bildet weifse Nädelchen, das Silbersalz, $C_6H_8O_4N_8Ag_2 + 2H_2O$, ist ein weifser Niederschlag. — *Acetylacetonbisamidoguanidinnitrat*, $(NH_2)(NH)C . NH . N : C(CH_3) . CH_2 . C(CH_3) : N . NH . C(NH_2)(NH) . 2HNO_3$, scheidet sich in rhombischen Krystallen ab, wenn 1 Mol. Acetylaceton und 2 Mol. Amidoguanidinnitrat in wässeriger Lösung zusammengebracht werden; es schmilzt bei 197 bis 199° unter Zersetzung, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich und geht durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Amidoguanidinnitrat in *3,5-Dimethylpyrazol-1-carbonamidinnitrat*, $C_3HN_2(CH_3)_2 . C(NH_2)(NH) . HNO_3$, über, welches durch Kochen von Amidoguanidinnitrat und Acetylaceton in wässeriger Lösung dargestellt wird, aus absolutem Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 168° unter Aufschäumen schmilzt. Die freie Pyrazolbase und das Chlorhydrat sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, das Pikrat krystallisirt in Nadeln. Durch Kochen des Nitrats mit Natronlauge bildet sich das 3,5-Dimethylpyrazol, $C_5H_8N_2$, vom Schmelzp. 106 bis 107°. — *Acetonylacetonbisamidoguanidin*, $(NH_2)(NH)C . NH . N : C(CH_3) . CH_2 . CH_2 . C(CH_3) : N . NH . C(NH_2)(NH)$. Das Nitrat, $C_8H_{18}N_8 . 2HNO_3$, aus Amidoguanidinnitrat und Acetonylaceton, krystallisirt aus Wasser in weifsen, mikroskopischen Tafeln vom Schmelzp. 239 bis 240°. Die freie *Base*, $C_8H_{18}N_8$, aus dem Nitrat und Natronlauge, wird aus wenig heifsem Wasser in gelben prismatischen Krystallen erhalten und schmilzt bei 224 bis 225° unter Aufschäumen. Das Chlorhydrat, $C_8H_{18}N_8 . 2HCl + 2H_2O$, schmilzt bei 256 bis 258°; das Platindoppelsalz, $C_8H_{18}N_8 . PtCl_6H_2 + 2H_2O$, bildet gelbe, mikroskopische Nädelchen. — *Base*, $C_7H_{12}N_4$. Das Chlorhydrat, $C_7H_{12}N_4 . HCl$,

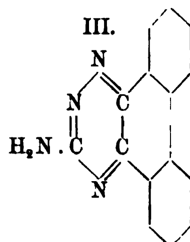
entsteht durch Kochen von Amidoguanidinchlorhydrat und Acetonylaceton in alkoholischer Lösung unter geringem Wasserzusatz, bildet gelbliche, blätterige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmelzp. 244 bis 245°. Das Nitrat, $C_7H_{12}N_4 . NO_3H$, aus Amidoguanidinnitrat und Acetonylaceton in alkoholischer Lösung, bildet ein weifses Pulver, schmilzt bei 188° und ist in Wasser und Alkohol löslich. Die *freie Base*, $C_7H_{12}N_4$, aus dem Chlorhydrat und Natronlauge, krystallisirt aus Benzol in gelben Blättern vom Schmelzp. 151°, ist leicht löslich in heifsem Benzol oder Wasser, unlöslich in Ligroin und Aether, zeigt die Fichtenspanreaction, reducirt beim Kochen ammoniakalisches Silber und färbt sich mit Eisenchlorid und mit Mineralsäuren roth; gegen verseifende Mittel ist die Base sehr beständig. — II. *Condensationsproducte des Amidoguanidins mit aromatischen Aldehyden und Ketonen*, von Johannes Thiele und Richard Bihan[1]). — Eine Verbindung des Amidoguanidins mit Benzaldehyd ist bereits früher[2]) beschrieben. Verfasser haben noch einige weitere Verbindungen dieser Base mit p- und o-Oxybenzaldehyd und den drei Nitrobenzaldehyden dargestellt. Zur Darstellung wird die wässerige Lösung des Amidoguanidinsalzes mit dem betreffenden Aldehyd zusammengeschüttelt oder mit einer alkoholischen Lösung desselben vermischt; auf Zusatz eines Tropfens Mineralsäure tritt sofort die Condensation ein, und man erhält ein reines Salz des Condensationsproductes; am besten verwendet man das Amidoguanidinnitrat. *o-Oxybenzalamidoguanidin*, $HO . C_6H_4 . CH : N . NH . C(NH_2)(NH)$. Das Nitrat, $C_8H_{10}ON_4 + NO_3H$, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 209 bis 210°. Die freie *Base* krystallisirt aus Chloroform in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 102°, ist in Wasser ziemlich löslich, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 215 bis 216° und ist in Wasser äufserst leicht löslich. Beim Kochen der alkalischen Lösung des o-Oxybenzalamidoguanidins entsteht neben Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin das o-Oxybenzalazin, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, vom Schmelzp. 208 bis 210°. — *p-Oxybenzalamidoguanidin*, $C_8H_{10}ON_4 + H_2O$, bildet Tafeln aus Wasser oder Alkohol; Schmelzp. 204°. Das Nitrat, $C_8H_{10}ON_4 . NO_3H$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 216° (Zersetzung). — *o-Nitrobenzalamidoguanidin*, $NO_2 . C_6H_4 . CH : N . NH . C(NH_2)(NH)$,

[1]) Ann. Chem. 302, 299—311. — [2]) Daselbst 270, 35; JB. f. 1892, S. 914.

krystallisirt in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 185° und ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, das Nitrat krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 251° (Zersetzung). — *m-Nitrobenzalamidoguanidin*, $C_8H_9O_2N_5$, krystallisirt in hellgelben, lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzp. 210° (Zersetzung) und ist in heifsem Wasser und Alkohol löslich; das Nitrat bildet kleine, in heifsem Wasser leicht lösliche Körner vom Schmelzp. 247°. — *p-Nitrobenzalamidoguanidin*, $C_8H_9O_2N_5 + H_2O$, krystallisirt in dunkelrothen Blättern oder Tafeln vom Schmelzp. 198° und ist in heifsem Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich; das Nitrat schmilzt bei 241° unter Zersetzung und bildet weifse Nädelchen. — Durch Eintragen von Benzalamidoguanidinnitrat in stark abgekühlte, reine Schwefelsäure und Eingiefsen in Wasser erhält man ein Gemisch der Sulfate des p- und o-Nitrobenzalamidoguanidins. Benzalamidoguanidin liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein *Diacetylderivat*, $C_{12}H_{14}O_2N_4$, welches aus Wasser krystallisirt und bei 158 bis 159° schmilzt. — *Benzalmethyloxypyrimidinhydrazin*, $C_{12}H_{12}ON_4 + H_2O$ (Formel I), bildet sich beim Kochen von Benzalamidoguanidin und Acetessigester in alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, es krystallisirt aus Alkohol und schmilzt wasserfrei bei 237°; es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt; beim Kochen mit Salzsäure wird es in Benzaldehyd, Methyluracil und Hydrazin gespalten; das Silbersalz, $C_{12}H_{11}ON_4Ag$, ist ein weifser Niederschlag.







Diphenylamidotriazin, $C_{15}H_{12}N_4$ (Formel II), wird durch Kochen von Amidoguanidinnitrat und Benzil in alkoholischer Lösung unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure erhalten, scheidet sich aus Alkohol in hellgelben Krystallkrusten vom Schmelzp. 175° aus, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Essigäther nnd giebt beim Kochen mit starker Kalilauge das Diphenyloxytriazin vom Schmelzp. 218°. Das *Acetylderivat des Diphenylamidotriazins*, $C_{17}H_{14}ON_4$, krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen und schmilzt unscharf bei 151°. — *Amidophentriazin*, $C_{15}H_{10}N_4$

(Formel III), aus Amidoguanidinnitrat und Phenantrenchinon, bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 262° und ist in Säuren löslich. — III. *Condensationsproducte von Amidoguanidin und Semicarbazid mit Chinonen*, von Johannes Thiele und Willy Barlow[1]). — Die Condensation der Chinone mit Amidoguanidin erfolgt sehr leicht durch Einwirkung von Amidoguanidinnitrat auf Chinone in alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer Spur Salpetersäure. Man erhält dabei intensiv gefärbte Nitrate, aus welchen die freien gelben bis rothen Basen meist leicht isolirbar sind. *Chinonamidoguanidin*, $(NH_2)(NH)C.NH.N:C_6H_4:O$, bildet kirschrothe Nadeln, ist in heifsem Wasser löslich, sehr wenig löslich in Sprit und Aether und schmilzt unter Zersetzung zwischen 212 und 215°; beim Kochen mit Kalilauge wird es unter Bildung von Ammoniak und Phenol zersetzt. Das Nitrat, $C_7H_8ON_4.NO_3H$, krystallisirt aus Wasser in orangegelben Nadeln, schmilzt bei etwa 186° unter Zersetzung, ist in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich; das Chlorhydrat bildet rothe Krystalle vom Schmelzpunkt etwa 173°; das Pikrat (gelbe Nadeln) schmilzt bei 232° unter Zersetzung; die Kaliumverbindung, $C_7H_7ON_4K$, bildet goldgelbe Blättchen. Durch Reduction der Base mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man das *Chlorhydrat des Dihydrochinonamidoguanidins*, $C_7H_{10}ON_4.HCl$, welches farblose Krystalle vom Schmelzp. 208° bildet. — *Chinonbisamidoguanidin*, $(NH_2)(NH)C.NH.N:C_6H_4:N.NH.C(NH_2)(NH)$, krystallisirt in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 250° (Zersetzung) und giebt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und Phenylhydrazin; das *Dinitrat*, $C_8H_{12}N_8(NO_3H)_2$, entsteht bei Anwendung von 2 Mol. Amidoguanidinnitrat und krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die bei 280° noch nicht schmelzen; das Dichlorhydrat, $C_8H_{12}N_8.2HCl$, bildet Nadeln und schmilzt bei 180° noch nicht. Das *Chlorhydrat des Dihydrochinonbisamidoguanidins*, $C_8H_{14}N_8.2HCl$, bildet farblose, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt etwa 223°, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — *α-Naphtochinonamidoguanidin*, $C_{11}H_{10}ON_4$, ist sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Sprit und Methylalkohol und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 233°; das Nitrat, $C_{11}H_{10}ON_4.NO_3H$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 253°; das Chlorhydrat bildet gelbe Nadeln und zersetzt sich bei etwa 235°; das Sulfat (gelber Niederschlag) zersetzt sich bei etwa 260°; das Pikrat schmilzt bei etwa 272°. — *α-Naphtochinonbisamidoguanidin*, $C_{12}H_{14}N_8$, wird aus α-Naphtochinon und 2 Mol.

[1]) Ann. Chem. 302, 311—332.

Amidoguanidinnitrat neben der Monoverbindung erhalten, bildet orangegelbe Nadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und giebt bei der Spaltung mit Alkalien Naphtalin; das Nitrat, $C_{12}H_{14}N_8 . 2NO_3H$, bildet gelbgrüne Nadeln, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt noch nicht bei 277°; das Sulfat, $C_{12}H_{14}N_8 . H_2SO_4 + H_2O$, bildet hellgelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei etwa 260° unter Zersetzung. — *β-Naphtochinonamidoguanidin*, $C_{11}H_{10}ON_4$, bildet in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, zersetzt sich beim Umkrystallisiren und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 202°; das Nitrat bildet orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln und zersetzt sich bei etwa 217°; das Chlorhydrat bildet orangegelbe Nadeln und zersetzt sich bei etwa 278°. — Das *Chlorhydrat des Dihydro-β-naphtochinonamidoguanidins*, $C_{11}H_{12}ON_4 . HCl + H_2O$, bildet farblose Nadeln. — Beim Kochen mit Kalilauge liefert das β-Naphtochinonamidoguanidin neben α-Naphtol als Hauptproduct die *Verbindung* $C_{11}H_7ON_3$, welche durch Abspaltung eines Moleküls Ammoniak entsteht; sie wird aus Alkohol in Kryställchen erhalten, löst sich in Alkohol mit rother Farbe und grüner Fluorescenz, löst sich auch leicht in Eisessig und Aceton, fast nicht in Aether, Benzol und Ligroin, nicht in Wasser; das Natriumsalz, $C_{11}H_6ON_3Na$, bildet gelbgrüne, hygroskopische Nadeln; das Silbersalz, $C_{11}H_6ON_3Ag$, fällt als orangerother Niederschlag. — Aus Nitroso-β-naphtol und Amidoguanidinnitrat erhält man das *Nitrat des Nitroso-β-naphtolamidoguanidins*, $C_{11}H_{11}ON_5 . NO_3H$, welches einen gelben Niederschlag vom Schmelzpunkt etwa 145° bildet und in Wasser und Alkohol löslich ist. Durch Kochen des Nitrats mit Wasser spaltet sich Ammoniumnitrat ab, unter Bildung eines Körpers $C_{11}H_8ON_4$ (gelbe Krystalle aus Alkohol), welcher in Alkalien löslich ist, über 240° schmilzt und ein Chlorhydrat, $C_{11}H_8ON_4 . HCl$ (gelbe Nadeln), und ein Nitrat liefert. Durch Reduction der Verbindung $C_{11}H_8ON_4$ mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man ein sehr oxydirbares Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}N_4 . HCl$, vom Schmelzp. 225° (Zersetzung). Die freie Base oxydirt sich sehr leicht und giebt mit Eisenchlorid die *Verbindung* $C_{11}H_8N_4$, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 201° krystallisirt, in Wasser unlöslich, in Benzol und Aceton löslich ist; das Chlorhydrat und das Nitrat werden leicht zersetzt. — *Semicarbazone. Chinonmonosemicarbazon*, $NH_2 . CO . NH . N : C_6H_4O$, bildet sich neben dem Disemicarbazon durch Behandeln einer siedenden alkoholischen Chinonlösung mit der wässerigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid. Durch Auskochen mit Aceton geht nur das Monosemicarbazon in Lösung

und wird durch Ligroin in gelben Nädelchen gefällt; es schmilzt bei 172°, ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich und giebt bei der Spaltung mit Alkalien Phenol. — *Chinondisemicarbazon*, $NH_2.CO.NH.N:C_6H_4:N.NH.CO.NH_2$, wird durch Einwirkung von 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrat auf 1 Mol. Chinon dargestellt; feines, rothes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, löslich in Alkalien; Schmelzpunkt etwa 243°; zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von Phenylhydrazin. — *α-Naphtochinonmonosemicarbazon*, $C_{11}H_9O_2N_3$, wird aus Eisessig in grünlichgelben Krystallen erhalten, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 247°, ist in Alkohol und Wasser unlöslich und giebt bei der Spaltung mit Alkalien α-Naphtol. — *β-Naphtochinonmonosemicarbazon*, $C_{11}H_9O_2N_3$, krystallisirt aus Wasser in goldgelben Blättchen, zersetzt sich bei 184°, giebt ein unbeständiges Acetat (rothe Nadeln) und bei der Spaltung mit Alkalien α-Naphtol. — *Chinonoximsemicarbazon*, $NH_2.CO.NH.N:C_6H_4:NOH$, wird aus frisch dargestelltem und reinem Chinonoxim mit Semicarbazidchlorhydrat erhalten, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig; es wird aus der Eisessiglösung durch Wasser in bräunlichgelben Nadeln gefällt und zersetzt sich bei etwa 238°. — *Nitroso-β-naphtolsemicarbazon*, $C_{11}H_{10}O_2N_4$, bildet gelbe Nadeln, ist in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt bei etwa 189° und liefert ein unbeständiges Chlorhydrat. — IV. *Zur Darstellung des Amidoguanidins*, von Johannes Thiele[1]). — Aus Amidoguanidinsalzen und Alkalibicarbonaten erhält man in nicht allzu verdünnter Lösung einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von *Amidoguanidinbicarbonat*, $CH_6N_4.CO_3H_2$, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, wird von heifsem Wasser unter Entwickelung von Kohlendioxyd und Ammoniak zersetzt und schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Guanidinsalze werden durch Bicarbonate nicht gefällt. Man kann daher das Amidoguanidinbicarbonat benutzen, um aus den bei der Reduction des Nitroguanidins mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltenen Flüssigkeiten das Amidoguanidin vollständig und rein abzuscheiden. Man dampft die aus 200 g Nitroguanidin erhaltenen Filtrate und Waschwässer, indem man sie stets schwach essigsauer erhält, auf etwa einen halben Liter ein und versetzt die erkaltete Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von Bicarbonat, der man, um das Mitfallen der geringen Mengen in der Flüssigkeit gelösten Zinks zu verhindern, etwas Chlorammonium

[1]) Ann. Chem. 302, 332—334.

zugesetzt hat. — V. *Ueber Guanidinsilber*, von Johannes Thiele[1]). — *Guanidinsilber* wird als weifser, flockiger Niederschlag erhalten, wenn man gleiche Moleküle Guanidinnitrat und Silbernitrat mit etwas weniger als 1 Mol. Barythydrat fällt. Der Niederschlag ist leicht löslich in Säuren und Ammoniak und bildet vacuumtrocken ein graugelbes Pulver von der Zusammensetzung $CH_3N_3Ag_2 + H_2O$ resp. $CH_5N_3 + Ag_2O$. *Min.*

Johannes Thiele und Emil Uhlfelder. Ueber Nitro- und Amidodicyandiamidin[2]). — Behandelt man Dicyandiamid mit Salpeterschwefelsäure, so erhält man ein Nitramin, welches aber vom Dicyandiamidin sich ableitet. Das *Nitrodicyandiamidin*, $NO_2.NH.CO.NH.C(NH).NH_2$, ist ein feinkrystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Es bildet Salze, wie $C_2H_4N_5O_3Ag$, reagirt aber, wegen des Amidinrestes, neutral. Von Wasser wird es beim Kochen in Kohlensäure, Stickoxydul und Guanidin gespalten: $NO_2.NH.CO.NH.C(NH).NH_2 = N_2O + CO_2 + NH_2.C(NH).NH_2$. Die Reduction desselben führt zu *Amidodicyandiamidin*, $NH_2.NH.CO.NH.C(NH).NH_2$, welches als salzsaures Salz der Benzalverbindung isolirt wird. Das *Hydrochlorid* des Amidodicyandiamidins enthält 2 Mol. HCl und schmilzt bei 191°. Mit Aceton liefert das Hydrochlorid *salzsaures Acetonamidodicyandiamidin*, $(CH_3)_2.C:N.NH.CO.NH.C(NH_2):NH, HCl$, Schmelzp. 206°. Um das Azid zu erhalten, mufs das Hydrochlorid mit einer Lösung von Salpetrigsäureanhydrid in Chloroform behandelt werden. Das *salzsaure Guanidincarbonsäureazid*, $\overset{N}{\underset{N}{\|}}\!\!>N.CO.NH.C(NH_2):NH.HCl$, feinkrystallinisches Pulver vom Schmelzp. 157°, spaltet beim Kochen mit Wasser Stickstoffwasserstoffsäure ab und giebt mit Alkohol eine krystallisirende Verbindung $C_4H_{10}N_4O_5$, welche bei 187° schmilzt. *Ht.*

E. F. Ladd und P. B. Bottenfield. Kreatin und seine Isolirung[3]). — Die Methoden von Neubauer, Liebig und Stradeler zur Bestimmung bezw. Isolirung des *Kreatins* wurden mit einander verglichen. In Ochsen- und Hundefleisch wurden gefunden:

	Neubauer Proc.	Stradeler Proc.	Liebig Proc.
Ochse	0,250	0,234	0,215
Hund	0,242	0,230	0,218

[1]) Ann. Chem. 302, 334. — [2]) Daselbst 303, 107—114. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 869—871.

Diese Zahlen stimmen mit den Angaben von Voit über den Kreatingehalt des Ochsen- und Hundefleisches überein. Die Neubauer'sche Methode giebt etwas höhere Zahlen als die zwei übrigen. Verfasser nimmt bei diesen, und namentlich bei dem Verfahren nach Liebig, einen Verlust von Kreatin an. *Ht.*

E. Woerner. Ueber Kreatin und Kreatinin im Muskel und Harn [1]). — Es werden Versuche mitgetheilt, welche die Behauptung Johnson's [2]) widerlegen, dafs das *Kreatinin* des Muskels verschieden sei von dem des Harns. Aus Harn, Pferdefleisch und Fleischextract wurden Kreatine dargestellt und in Kreatinine übergeführt, deren Goldsalze, Platinsalze und Pikrate sich als völlig identisch erwiesen. Johnson's Angabe, dafs im frischen Muskel kein Kreatin, sondern nur Kreatinin vorhanden sei, aus dem durch Bacterien Kreatin gebildet werde, wird experimentell dahin widerlegt, dafs im Muskel normaler Weise in der Hauptsache Kreatin neben wenig Kreatinin vorhanden sei, wie bisher allgemein angenommen wurde. *Gthr.*

Ernst Schmidt. Ueber Kreatinine verschiedenen Ursprungs [3]). — Schmidt weist darauf hin, dafs die Identität der Kreatinine verschiedenen Ursprungs (Harn = Fleischextract = synthetisches Kreatinin) bereits 1895/96 durch H. Pommerehne und M. Toppelius [4]) experimentell festgestellt worden ist. (Vgl. das vorangehende Referat.) *Gthr.*

Jörgen Eitzen Thesen. Ueber Isokreatinin, eine neue stickstoffhaltige Verbindung im Fischfleisch [5]). — Verfasser hat aus dem frischen Fleische des Dorsches und aus dem Fischmehl von Waage, welches aus dem bei niederer Temperatur getrockneten Fleische des Lofotdorsches (Kabeljau) besteht, eine kreatininähnliche Verbindung isolirt, welche er als Isokreatinin bezeichnet. Das *Isokreatinin*, $C_4H_7ON_3$, krystallisirt aus concentrirtem Alkohol in gelben, sehr kleinen Nadeln, aus verdünntem Alkohol und aus Wasser in gelben, rechtwinkligen Tafeln, zersetzt sich bei 230 bis 240°, ohne zu schmelzen, und ist optisch inactiv. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; in Methylalkohol ist es etwas löslicher als in Aethylalkohol; in Aether, Aceton, Chloroform, Petroläther und Benzol ist es fast unlöslich. Das Chlorhydrat, $C_4H_7ON_3 . HCl$, krystallisirt aus Alkohol in schmutziggelben

---

[1]) Arch. Anat. Phys., Phys. Abth., 1898, S. 266—267. — [2]) Proc. Roy. Soc. 43, 493—534; 50, 287—302; JB. f. 1888, S. 738 ff.; f. 1891, S. 2280; f. 1892, S. 2199. — [3]) Arch. Anat. Phys., Phys. Abth., 1898, S. 373. — [4]) Arch. Pharm. 234, 380—397; JB. f. 1896, S. 918. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 1—17.

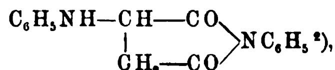
Nadeln; das Sulfat, $(C_4H_7ON_3)_2H_2SO_4$, bildet schwach gelbliche, in Alkohol fast unlösliche, in Wasser sehr leicht lösliche Blätter; das saure Oxalat, $C_4H_7ON_3 . C_2H_2O_4$, krystallisirt in langen, schwach gelben Nadeln, ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser leicht löslich. Das Isokreatinincadmiumchlorid, $C_4H_7ON_3 . CdCl_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in Nädelchen, das Isokreatininchlorzink, $C_4H_7ON_3 . ZnCl_2$, in feinen Nadeln, das Platindoppelsalz, $(C_4H_7ON_3 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, in rothen Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Das Isokreatinin giebt mit einer alkalischen Kupfersulfatlösung eine blaue Farbe und beim Erhitzen auf etwa 80° einen Niederschlag, mit Kupfersulfat und einem Reductionsmittel bei gewöhnlicher Temperatur einen hellgrünen Niederschlag, der allmählich braunschwarz wird. Isokreatinin reducirt beim Erhitzen frisch dargestelltes Quecksilberoxyd, giebt Niederschläge mit Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, wird nicht gefällt durch Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Gerbsäure, Bleiacetat, Kupferacetat, Silbernitrat und Pikrinsäure; es giebt keine Biuret- und Murexidreaction, liefert mit Pikrinsäure und Natronlauge eine rothe Färbung (Jaffé's Kreatininreaction), es giebt auch die Weyl'sche Reaction (rothe Färbung mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge). Eine blafsgelbe Eisenchloridlösung wird von Isokreatinin stark gelb gefärbt; beim Erhitzen wird sie roth, und es entsteht ein rother Niederschlag. Beim Behandeln von Isokreatinin mit Kalkmilch erhält man Krystalle, die mit Kreatin identisch zu sein scheinen. Das Isokreatinin ist gegen concentrirte Schwefelsäure beständig. Die beim Behandeln von Isokreatinin mit Kaliumpermanganat, Baryumhydroxyd und Brom erhaltenen Producte wurden nicht genauer untersucht. Zum Schlufs stellte Verfasser die Verschiedenheiten zwischen Kreatinin und Isokreatinin zusammen. *Min.*

D. Vorländer und P. Herrmann. Ueber Malonsäuremethylanilid[1]. — Fügt man zu dem schon von Freund[2] beschriebenen *Malonsäuremethylanilid* (dessen Darstellung näher angegeben wird), in 10 Thln. Benzol gelöst, die äquivalente Menge Natrium, so verschwindet dasselbe bei 12stündigem Stehen oder Erwärmen vollständig unter Bildung des Natriumsalzes, das im Benzol gröfstentheils gelöst bleibt. Eine Lösung von Jod in Benzol, zu einer solchen Lösung getropft, bewirkt unter Abscheidung von Jodnatrium und eines harzigen Niederschlages die Bildung von *Aethantetracarbonsäuremethylanilid*, $[C_6H_5(CH_3)N . CO]_2CH\text{-}CH[CON(CH_3)C_6H_5]_2$,

[1] Ber. 31, 1826—1828. — [2] JB. f. 1884, S. 1111.

das beim Verdunsten des Benzols zurückbleibt und aus Weingeist in kleinen, weifsen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 231° und wird durch Kochen mit Salzsäure gespalten unter Bildung von Bernsteinsäure. Die vorher erwähnte harzige Substanz ist *Jodmalonsäuremethylanilid*, $CHJ[CON(CH_3)C_6H_5]_2$; sie wird nach mehrmaligem Verreiben mit Wasser fest und krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, die bei etwa 164° unter Zersetzung schmelzen. Mit Zimmtsäureester reagirt Natriummalonsäuremethylanilid langsam unter Bildung von *β-Phenylglutarsäure* neben Zimmtsäure, die man durch Esterificirung mittelst Methylalkohol und etwas Schwefelsäure unterscheidet. Der *β-Phenylglutarsäuremethylester* krystallisirt aus Methylalkohol in langen, weifsen Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 86 bis 87°. Die Phenylglutarsäure kann auch aus Zimmtsäureester und Natriummalonsäureester in beliebiger Menge dargestellt werden. *S.*

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp. Die Einwirkung methylalkoholischer Salzsäure auf einige Phenylimide zweibasischer Säuren [1]. — Löst man (4 g) *Maleïnanil* in (28 g) absolutem Methylalkohol, setzt dazu 4 g mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohol, erhitzt zum Kochen, fügt nochmals 4 g des letzteren hinzu und erwärmt so lange, bis das Gewicht der Flüssigkeit 24 g bebeträgt, so wird durch Zusatz von Wasser *Maleïnanilsäuremethylester*, $C_6H_5NH{-}CO{-}CH{=}CH{-}COOCH_3$, gefällt. Man nimmt denselben in Aether auf und krystallisirt den öligen Aetherrückstand aus Benzol um. Der Ester bildet farblose Täfelchen, die bei 77 bis 79° schmelzen und dann lange flüssig bleiben; er löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Aether, ziemlich leicht in Benzol, wenig in Petroläther. Warmes Wasser löst ihn auf, kochendes verwandelt ihn in *Phenylasparaginanil*,

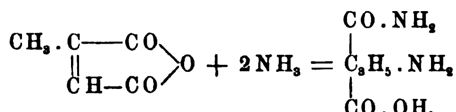


welches aus dem Ester auch durch alkoholische Anilinlösung entsteht. Kalte Kalilauge verseift ihn unter Bildung von Maleïnanilsäure. Der isomere *Fumaranilsäuremethylester* wird erhalten, indem man Chlorwasserstoff durch eine methylalkoholische Lösung von Fumaranilsäure leitet. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 132°. Aus Succinanil wird in der oben beschriebenen Weise *Succinanilsäuremethylester*, $C_6H_5NH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3$, gewonnen, der

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 197—201. — [2]) Piutti, JB. f. 1884, S. 1293, Anm. 1.

schon von van der Meulen[1]) auf andere Art bereitet wurde. Nadeln vom Schmelzp. 97 bis 99°. Ebenso entsteht aus *Monochlorsuccinanil*[2]) *Monochlorsuccinanilsäuremethylester*, $C_6H_5NH-CO-CH_2-CHCl-COOCH_3$, der aus Benzol in Nadeln und Blättchen vom Schmelzp. 101 bis 103° krystallisirt. *S.*

Arnaldo Piutti. Ueber Methylasparagin[3]). Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Maleïnsäureanhydrid hat Verfasser vor Kurzem[4]) ein Gemisch der beiden optisch activen Asparagine erhalten. In ähnlicher Weise bildet sich Methylasparagin aus Citraconsäureanhydrid und Ammoniak bei 108 bis 110°:



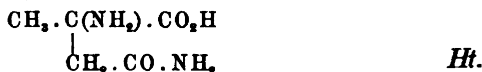
Die von Alkohol und Ammoniak durch Destillation befreite Masse wurde in Wasser gelöst und mit Peligot's Kupferoxyd versetzt. Aus der blauen Lösung krystallisirte die Kupferverbindung des Methylasparagins aus, welche mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das *Methylasparagin (Glutamin)*, $C_5H_{10}N_2O_3$, krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Täfelchen (Krystalle gemessen), ist in Alkohol schwer löslich, färbt sich bei 240° gelb und schmilzt bei 254 bis 256° unter Zersetzung. Die wässerige Lösung zeigt keine optische Activität. Mit Säuren bildet das Methylasparagin leicht lösliche Salze. Die *Kupferbindung* besitzt die Formel $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu, 2H_2O$ und krystallisirt in schönen, blauen, hexagonalen Lamellen (gemessen). Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Methylasparagin in die *Methylasparaginsäure (Glutaminsäure)*, $C_5H_9NO_4$, übergeführt. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in prismatischen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 232 bis 234° und ist in absolutem Alkohol unlöslich. Das *Kupfersalz* hat die Zusammensetzung $C_5H_7CuNO_4$, $4H_2O$, langgestreckte, rhombische Lamellen (gemessen). Der Säure kann nur eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen:



---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 341. — [2]) Diese noch nicht beschriebene Verbindung entsteht bei der Behandlung von Maleïnanilsäure mit Phosphoroxychlorid und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 119°. — [3]) Ber. 31, 2039—2053; Gazz. chim. ital. 28, II, 147—168. — [4]) JB. f. 1897, S. 1600.

Die Ueberführung der Säure in Methyläpfelsäure hat zu Gunsten der ersteren Formel entschieden. Die erhaltene Säure schmilzt, aus Essigester krystallisirt, bei 118 bis 119° und hat sich beim directen Vergleich als identisch mit der *α-Methyläpfelsäure* oder *Citramalsäure*, verschieden dagegen von der β-Methyläpfelsäure von W. Wislicenus[1]) erwiesen. Da sie inactiv ist, mufs sie die racemische Modification sein. Die Constitution des Methylasparagins konnte nicht sicher festgestellt werden, jedoch glaubt Verfasser, bei der Aehnlichkeit der Reaction bei Maleïn- und Citraconsäureanhydrid, die β-Stellung der Amidogruppe zum amidirten Carboxyl annehmen zu können:



$$CH_3.C(NH_2).CO_2H$$
$$|$$
$$CH_2.CO.NH_2$$

Ht.

Analyse des Harns.

Alfonso Maria Leoni. Untersuchung über die Anwendung von 1 proc. Schwefelsäure zur Verhinderung der Harngährung[2]). — Bei Zusatz von 1 Proc., ja schon von 0,5 Proc. Schwefelsäure zum *Harn* wird dessen Gährung verhindert und damit auch der Stickstoffverlust. Der Säurezusatz bewirkt beim Kuhharn Ausscheidung von Hippursäure. Es ist also auf diese Weise möglich. den ganzen Stickstoffgehalt des Harns für landwirthschaftliche Zwecke zu erhalten und in der Hippursäure ein werthvolles Material zu gewinnen. *Ld.*

L. de Jager. Ueber die Reaction des Harns[3]). — L. de Jager behauptet, dafs die zur Bestimmung des Säuregrades des Harns verwendeten Methoden unrichtige Zahlen geben; er meint, eine neue, bessere Methode gefunden zu haben, welche darin besteht, festzustellen, 1. wieviel Säure erforderlich ist, um alles Phosphat in saures, 2. wieviel Alkali nöthig ist, um alles in normales Phosphat überzuführen. Zu 10 ccm Harn werden 5 bis 10 ccm Normal-Salzsäure zugesetzt, darauf Chlorbaryum im Ueberschufs. Vom Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge versetzt, bis eine leichte Trübung entsteht. Zur Ueberführung in normales Phosphat wird Phenolphtaleïn als Indicator verwendet, mit Natronlauge bis zur Rothfärbung titrirt, und zwar so lange, bis Chlorcalcium die Roth-

[1]) JB. f. 1892, S. 1797. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 209—221. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 303—321.

färbung nicht mehr zerstört. De Jager hat im Harn immer nur saures Phosphat gefunden neben andern sauren Körpern, vor allem Harnsäure. *Ld.*

Charles Lepierre. Die Acidität des Harns. Ihre Bestimmung [1]). — Die Bestimmung der Acidität des Urins durch directes Titriren mit Lauge, sowie mit Kalklösung giebt unrichtige Resultate; die wirkliche Acidität wird nur gefunden, wenn man die sauren Salze des Urins in die theoretisch neutralen überführt. Die dazu erforderliche Alkalimenge ist das Maſs der Acidität. Lepierre verwendet das Verfahren von Engel und Moitessier [2]) mit einer kleinen Modifikation: 50 ccm Harn werden in einem Meſskölbchen von 100 ccm mit 24 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge versetzt und bis zur Marke mit 5 bis 10 proc. Chlorbaryumlösung aufgefüllt, dann wird durch ein trockenes Filter filtrirt, 50 ccm von dem Filtrate mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung titrirt. Wenn man diese Methode mit der directen Bestimmung der Acidität durch Lauge, nach Zugabe von Chlorbaryum zum Harn, verbindet, so kann man Mononatrium- und Dinatriumphosphat nebeneinander bestimmen. *Ld.*

G. Denigès. Bemerkung zu einer Abhandlung von Lepierre über die Bestimmung der Acidität des Urins [3]). — Denigès erinnert daran, daſs er das von Lepierre [4]) vorgeschlagene Verfahren bereits im Jahre 1884 auf den Harn angewendet und in seiner Dissertation erwähnt hat, ferner, daſs schon viel früher Maly [5]) als erster dieses Verfahren für thierische Flüssigkeiten im Allgemeinen empfohlen hat. *Ld.*

E. Lépinois. Ueber die Acidität des Harnes [6]). — Lépinois macht darauf aufmerksam, daſs die von Lepierre [7]) vorgeschlagene Methode die alte Maly'sche [8]) Methode ist, von der Lieblein [9]) gezeigt hat, daſs sie unbrauchbar ist. *Ld.*

Charles Lepierre. Die Acidität des Urins [10]). Antwort auf die Bemerkungen von Denigès und Lépinois [11]). — Lepierre erkennt Denigès die Priorität zu, bemerkt aber, daſs die von Denigès empfohlene Ausführung der Bestimmung in der Kochhitze Fehler in sich schlieſst. Lepierre bekämpft ferner die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 655—667; Compt. rend. 126, 1534—1536. — [2]) Chimie biologique 1897, S. 531. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 820—822. [4]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [5]) JB. f. 1876, S. 58. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 19, 822. — [7]) Vgl. die vorausgegangenen Referate. — [8]) JB. f. 1876, S. 58. — [9]) JB. f. 1894, S. 2674. — [10]) Bull. soc. chim. [3] 19, 927—933. — [11]) Vgl. die vorausgehenden Referate.

Ausführungen von Lépinois und kommt zu dem Schlusse, dafs die Methode von Maly-Denigès, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, die Acidität eines Urins am exactesten ergiebt. *Ld.*

H. Imbert und A. Astruc. Ueber die Acidität des Urins [1]. — Anläfslich der Discussion über die Acidität des *Harns* zwischen Denigès, Lépinois und Lepierre [2]) weisen Imbert und Astruc darauf hin, dafs sie statt des Chlorbaryums Chlorcalcium als Zusatz zum Harn empfohlen haben, welches die Bestimmung des Mononatriumphosphates viel genauer gestaltet. *Ld.*

M. Stroebel. Bestimmung der Acidität des Harns [3]). — Der Verfasser beschreibt ein Urinacidimeter zur Titration des mit Wasser verdünnten Harns mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïnlösung als Indicator. *Gthr.*

Adolf Jolles. Eine einfache, sehr empfindliche Probe zum Nachweis von Brom im Harn [4]). — 10 ccm des zu prüfenden Harns werden in einem enghalsigen Kölbchen mit Schwefelsäure angesäuert und Kaliumpermanganat im Ueberschufs zugesetzt. In dem Hals des Kölbchens wird ein angefeuchteter Streifen von p-Dimethylphenylendiamin-Papier (erhalten durch Tränken von Filtrirpapier mit einer 1 proc. wässerigen Lösung des salzsauren Dimethylphenylendiamins) angebracht und das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Anwesenheit von Brom entsteht auf dem Papier ein Farbring, der innen violett, an den Rändern durch blau in grau bis braun übergeht. Die Reaction ist sehr empfindlich. *Ld.*

Bourget. Ein Reagenzpapier zur Bestimmung von Jodsalzen im Speichel und im Urin [5]). — Mit Hülfe der Glutoidkapseln kann man verschiedene Stoffe in den Darm einführen, deren Resorption durch den Darm sich zeitlich feststellen läfst, weil sie durch den Harn oder durch den Speichel ausgeschieden werden. Diagnostisch sind Jod und seine Verbindungen am brauchbarsten, weil sich Jod leicht nachweisen läfst. Für diesen Nachweis wird ein Reagenzpapier hergestellt, indem man Filtrirpapier in 5 proc. gekochte Stärke eintaucht, trocknet, dann mit einer 5 proc. Lösung von Ammoniumpersulfat betropft und im Dunkeln trocknet. Wird jodhaltiger Speichel oder Harn auf solches Papier gebracht, so entsteht sofort Blaufärbung. *Ld.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 1016—1017. — [2]) Vgl. die vorausgehenden Referate. — [3]) Rép. de Pharm. 1897, S. 492; Ref. Pharm. Centr.-H. **39**, 98. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **37**, 439—440; Wien. med. Bl. 1898, S. 173; Centr.-Bl. f. inn. Med. **19**, 568. — [5]) Therap. Monatsh. **12**, 440—441.

Dioscoride Vitali. Organisch gebundenes Jod im Harn nach Anwendung von Jodkalium [1]). — Nach dem Einnehmen von Jodkalium findet sich im Harn organisch gebundenes Jod, nicht so im Speichel. Wahrscheinlich werden die organischen Jodverbindungen erst im Harne gebildet. *Ld.*

L. Jolly. Untersuchungen über den Harnphosphor [2]). — Nach den von Jolly ausgeführten Harnuntersuchungen scheint der Phosphor, welcher bei der Bestimmung der Phosphorsäure nicht gefunden wird, weder unvollständig oxydirter Phosphor zu sein, noch der Glycerinphosphorsäure anzugehören, sondern als Phosphat innig mit stickstoffhaltigen Substanzen verbunden zu sein zu einer Verbindung, welche der Verdauung und der Oxydationswirkung im Organismus widersteht. *Ld.*

Horst Oertel. Beitrag zur Kenntnifs des organisch gebundenen Phosphors im Harn [3]). — Im Harn von sieben Personen wurde einerseits die Gesammtphosphatbestimmung, andererseits die Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors vorgenommen. Im Mittel werden bei einer Tagesausscheidung von 2 g Gesammt-P_2O_5 ungefähr 0,05 P_2O_5 als organisch gebundener Phosphor ausgeführt. Die Ausfuhr des organisch gebundenen Phosphors ist von der Gröfse des allgemeinen Stoffumsatzes abhängig. Auf 100 Thle. Stickstoff kommen 0,3 bis 0,5 Thle. organisch gebundenen Phosphors. Der Einflufs der Arbeit auf die Ausscheidung selbst oder deren Relation ist aus den Resultaten nicht ersichtlich. Die Ausfuhr des organisch gebundenen Phosphors ist gewifs nicht allein von der Zersetzung des Nervengewebes abhängig, es mufs dafür noch eine andere Quelle geben; ob Zerfall des Körpergewebes oder eine unvollständige Oxydation von Phosphorverbindungen in Betracht zu nehmen ist, läfst sich vorläufig nicht entscheiden. *Ld.*

F. Chappelle. Bestimmung des Harnkohlenstoffs [4]). — Diese Bestimmung wird durch Oxydation mit einer gemessenen Menge von Chromsäurelösung vorgenommen, der Ueberschufs der Chromsäure wird mit Eisensulfat mafsanalytisch bestimmt. Chappelle führt die Ergebnisse solcher Untersuchungen des Harns von Gesunden und Kranken an. *Ld.*

Arthur Mc. Kellar. Die Bestimmung von Zucker im Harn [5]). — Verfasser hält vorräthig eine Lösung von Kupfervitriol

---

[1]) Ann. chim. farm. 1898, S. 58—67. — [2]) Compt. rend. 127, 118—119; J. Pharm. Chim. [6] 8, 156—158. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 123—130. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 299—301. — [5]) Pharm. J. 60, 168—169.

in Wasser und Glycerin. Beim Gebrauch wird eine bestimmte Menge derselben mit Kalilauge und Ammoniakwasser vermischt, zum Sieden erhitzt und der je nach Umständen mit mehr oder weniger Wasser verdünnte Harn bis zur Entfärbung zugetropft. Geringer Zeitaufwand und leichte Ausführbarkeit ohne besondere Apparate werden als Vorzüge der Methode bezeichnet. Zusammensetzung und Wirkungswerth der Lösung sind auf englisches Medicinalgewicht bezogen. *O. H.*

Frédéric Landolph. Bestimmung der Diabetes-Zucker durch das Polarimeter, durch den Reductionscoëfficienten und durch die Gährung [1]). — In Fortsetzung seiner merkwürdigen Mittheilungen über diabetischen *Harn* [2]) unterscheidet Verfasser nunmehr folgende drei Arten von Diabeteszucker: a) Diabetischen Zucker, dessen Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung ungefähr gleich ist demjenigen des Traubenzuckers, oder vielmehr geringer; 100 g dieses Zuckers entsprechen 220 g Kupferoxyd. Das reducirte Kupferoxydul ist gelb und schwer oder gar nicht abzufiltriren. „Nur die Bestimmung des Reductionscoëfficienten auf trockenem Wege giebt schnelle und sichere Resultate." Mit dem Polarimeter findet man merklich dieselbe Zuckermenge wie durch Titration mit Fehling'scher Lösung. Das Gesichtsfeld des Polaristrobometers von Pfister-Streit ist intensiv gelb. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Gährung führt zu dem nämlichen Analysenresultat wie die beiden anderen Methoden. Diese Zuckerart ist stark „negativ thermooptisch", d. h. in der Wärme (aber auch bei längerem Aufbewahren) verliert sie ihr Rotationsvermögen ganz oder groſsentheils. Als eigentlicher Diabeteszucker kann sie nicht betrachtet werden. b) Der zweite Diabeteszucker reducirt ein und ein halb mal so stark als der Traubenzucker; 100 g desselben entsprechen 330,75 g Kupferoxyd. Das Polarimeter zeigt eine viel geringere Zuckermenge an als die Reduction. Das Gesichtsfeld im Polaristrobometer ist stark roth. Die entwickelte Kohlensäure entspricht unmittelbar nach der Gährung der durch Reduction (mit dem Reductionscoëfficienten des Traubenzuckers oder mit dem des b-Zuckers?) gefundenen Zuckermenge, während das Endvolumen der Kohlensäure nach einigen Tagen der vom Polarimeter angezeigten Zuckermenge entspricht. In letzterem Falle ist ein Theil der Kohlensäure als Hydrat vorhanden, welches „an der Oberfläche des Harns einen weiſslichen, dicken, anscheinend von festen Blättchen gebildeten Ring erzeugt". Dieser

[1]) Compt. rend. 127, 765—767. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1610 und 1611.

Zucker ist thermooptisch beständig oder wenigstens sehr schwach negativ. Er stellt einen wirklichen Diabeteszucker vor; er reducirt augenblicklich, und das lebhaft rothe Kupferoxydul setzt sich sofort klar ab. c) Von dem dritten Diabeteszucker reduciren 100 g genau 441 g Kupferoxyd. Das Polarimeter zeigt nur halb soviel Zucker an als die Reduction. Das Gesichtsfeld des Polaristrobometers ist violett. Die Kohlensäuremenge entspricht nach beendigter Gährung dem nach Fehling (mit dem Reductionscoëfficienten des Traubenzuckers?) gefundenen Zucker, nach beendigter Condensation aber genau dem polarimetrisch ermittelten. Die dritte Zuckerart ist thermooptisch positiv. Sie reducirt die Kupferlösung augenblicklich; das bläulich dunkelrothe Oxydul scheidet sich von der immer klar bleibenden Flüssigkeit sauber ab. Als diabetischer Zucker par excellence charakterisirt diese Art den acuten Diabetes. Sie findet sich seltener im Harn als die beiden ersten Arten. Versuche zur Isolirung der drei Zuckerarten oder des noch interessanteren Kohlensäurehydrates führt der Verfasser ebenso wenig an wie analytische Belege. *O. H.*

Le Goff. Charakterisirung des Zuckers aus dem Harn der Diabetiker[1]). — Den Zucker in diabetischem Harn hat man früher allgemein für d-Glucose gehalten; doch werden ihm neuerdings von manchen Medicinern abweichende Eigenschaften zugeschrieben. Verfasser isolirte und reinigte nach bekannten Methoden den Zucker aus dem Harn eines Diabetikers und fand ihn in allen Eigenschaften mit *d-Glucose* übereinstimmend. Er bildet Krystalle von der Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, schmilzt etwas unter 100° und verliert bei gewöhnlicher Temperatur langsam sein Krystallwasser; bei der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ wurde das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 49{,}46^0$ gefunden. Das Phenylosazon krystallisirt in feinen gelben Nadeln und schmilzt wie Phenylglucosazon bei 230°. Die aus dem Harnzucker dargestellte Gluconsäure gab ein *Calciumsalz* mit $[\alpha]_D = + 6^0\,53'$, während Calciumgluconat $[\alpha]_D = + 6^0\,13'$ zeigte. Wahrscheinlich kommt d-Glucose in diabetischem Harn und im Blut am häufigsten vor; doch sind auch Fälle von Pentosurie, Lävulosurie und Lactosurie beschrieben worden. *O. H.*

Bretet. Beobachtungen über den Harnzucker[2]). — Verfasser hat gefunden, dafs diabetischer Harn aufser Glucose auch Lävulose und namentlich Rohrzucker enthalten kann. In diesem Falle

[1]) Compt. rend. 127, 817—819. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 35, 547.

setzt sich das Kupferoxydul nur äufserst langsam ab und ist nicht von rother, sondern von ockergelber Farbe. *Kühn.*

Richard Benjamin. Ueber die klinische Verwendbarkeit der Lehmann'schen jodometrischen Zuckerbestimmung [1]. — Verfasser prüft die Lehmann'sche Methode der jodometrischen Zuckerbestimmung [2]) an Milchzucker- und Traubenzuckerlösungen, diabetischen und mit Traubenzucker versetzten Harnen nach und bestätigt, dafs man mit ihrer Hülfe in der Lage ist, in kurzer Zeit mit einem geringen Aufwand von Apparaten genaue Zuckerbestimmungen im Harn auszuführen. *Gthr.*

Theodor Lohnstein. Ein neues Gährungssaccharometer [3]. — Die Bestimmung des Traubenzuckers im *Harn* mit dem Einhorn'schen Gährungssaccharometer liefert ungenaue Resultate, weil bei der Herstellung der empirischen Scala der Factor der Gasabsorption durch die Flüssigkeit nicht berücksichtigt ist. Da die in einer etwa 0,35 proc. Glucoselösung durch Gährung entstehende Kohlensäure bei 20° die Flüssigkeit zu sättigen im Stande ist, so ist bei Flüssigkeiten mit weniger als 0,35 Proc. Zucker die Abscheidung gasförmiger Kohlensäure gar nicht zu erwarten. Verfasser füllt daher den geschlossenen Schenkel des Saccharometers nicht bis oben hin voll, sondern läfst oben an der Kuppe einen Luftraum übrig; hierbei wird die Absorption der Kohlensäure, wenigstens zum Theil, vermieden, weil wegen der Anwesenheit der Luft nur die dem Partialdruck der Kohlensäure entsprechende Menge derselben in der Flüssigkeit gelöst bleibt, so dafs auch Flüssigkeiten mit weniger als 0,35 Proc. Glucose gasförmige Kohlensäure entwickeln. Verfasser hat zur Berechnung des Zuckergehalts folgende Formel aufgestellt:

$$p = 0{,}84 \log^{10} \frac{C_0}{C_0 - \gamma} + 0{,}36\, \alpha \frac{\gamma}{\lambda + \gamma},$$

worin p den Zuckerprocentgehalt vor der Gährung, C_0 das Volumen der im Mefsrohr abgesperrten Flüssigkeit, γ das Volumen der in Freiheit gesetzten Kohlensäure, α den Absorptionscoëfficienten der gährenden Flüssigkeit für Kohlensäure und λ das Volumen der zu Beginn des Versuches im Mefsrohr abgesperrten Luft bedeuten. Der Werth für α beträgt bei 30° circa 1,3. C_0 wurde gleich 6 ccm und λ gleich 2 ccm gewählt. *Kühn.*

W. Schlosser. Zur Zuckerbestimmung im Harn [4]. — Die vorliegende Arbeit enthält eine Modification der Roberts'schen

[1]) Deutsch. med. Wochenschr. 24, 551—552. — [2]) JB. f. 1897, S. 1493. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 35, 866—868. — [4]) Pharm. Centr.-H. 39, 259.

Zuckerbestimmungsmethode mit Hülfe des von Lohnstein[1]) erdachten und in der Arbeit abgebildeten Gewichtsaräometers, das in kurzer Zeit die Bestimmung des specifischen Gewichtes bis auf die vierte Decimale hinter dem Komma mit gröfster Sicherheit gestattet. 100 ccm Harn werden mit 4 g Hefe vergohren und das specifische Gewicht (s_2) bestimmt. Zu gleicher Zeit wird das specifische Gewicht (s_1) einer Mischung von 100 ccm desselben Harns mit einer 1,6 proc. Kochsalzlösung ermittelt. Der Procentgehalt des Harns an Zucker ergiebt sich durch Multiplication des constanten Factors 233 mit der Differenz der specifischen Gewichte $s_1 - s_2$. Die Bestimmung der specifischen Gewichte beider Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen macht Correctionen erforderlich. Die Resultate sind sehr genau. *Gthr.*

Ellenberger. Ein neues Präcisions-Ureometer[2]). — Die Arbeit enthält eine Beschreibung, Abbildung und Empfehlung des von Lohnstein[3]) construirten Gewichts-Ureometers und Vorschriften zur Zuckerbestimmung im Harn mit Hülfe des genannten Apparates. Den gleichen Gegenstand behandelt die Arbeit von Schlosser. (Vgl. das vorangehende Referat.) *Gthr.*

A. M. Julhiard. Nachweis von Glucose mittelst Lackmustinctur[4]). — Eine schwach alkalische Traubenzuckerlösung wirkt auf Lackmustinctur ähnlich wie auf Methylenblau und Indigokarmin entfärbend ein. Der zu untersuchende Harn wird mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen Lackmustinctur versetzt. Nach dem Absitzen des Niederschlages ist bei zuckerhaltigem Harn die blaue Farbe verschwunden, während normaler Harn die Lackmusfarbe beibehält. Statt Lackmustinctur ist auch Lackmuspapier verwendbar. *Kühn.*

Alfred Fröhlich. Ueber den Nachweis von Traubenzucker im Harn mittelst Methylenblau[5]). — 5 ccm des durch Bleizuckerlösung entfärbten Harns fügt man zu einer siedenden, durch Zusatz von 1 ccm einer 10 proc. Kalilauge alkalisch gemachten Methylenblaulösung (1 : 300). Bei Gegenwart von Zucker wird die Flüssigkeit in 20 bis 25 Secunden blaugelb, beim Schütteln erscheint die blaue Farbe von neuem, verschwindet aber beim Stehen der Lösung. Der Nachweis gelingt noch bei einem Gehalt von 0,04 bis 0,05 Proc. Traubenzucker. *Gthr.*

---

[1]) JB. f. 1897, S. 396. — [2]) Pharm. Post 31, 245—246. — [3]) JB. f. 1897, S. 396. — [4]) Ann. Chim. annal. appl. 3, 154—155. — [5]) Centralbl. f. inn. Med. 1898, Nr. 4; Ref. Apoth.-Zeitg. 13, 323; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1611.

Ludwig Bremer. Anilinfarbenproben des Harnes bei Diabetes[1]). — Verfasser berichtet über eine Reihe von Farbenproben, die eine schnelle Unterscheidung normalen und diabetischen Harnes gestatten. Schüttet man in ein mit Harn gefülltes Probirröhrchen eine kleine Messerspitze (etwa 0,5 mg) fein zerriebenes *Gentianaviolett B* (Merck), so hat das Pulver bei normalem Harn die Neigung, auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu schwimmen und violette Wölkchen an den Harn abzugeben, die beim Schütteln verschwinden. Selbst nach wiederholtem kräftigen Umschütteln erscheint der Harn gar nicht oder äufserst schwach gefärbt. Diabetischer Harn dagegen färbt sich in wenigen Secunden blau oder bläulich violett, auch verschwindet die Färbung nicht beim Schütteln. Das Verschwinden der violetten Wolken in normalem Harn deutet auf die Entstehung von Leukoproducten, wahrscheinlich veranlafst durch reducirende Stoffe, die im diabetischen Harn nicht enthalten sind. Die Farbprobe ist bei etwa 40° anzustellen und wird bei niedriger Temperatur, ebenso bei abnorm leichtem Harn unsicher. Aehnliche Farbreactionen werden bei Verwendung von *Methylviolett 5 B* (Merck) bei niedriger Temperatur erhalten. Nichtdiabetischer Harn bleibt sehr schwach röthlich violett, während diabetischer Harn blau oder blauviolett gefärbt wird. Mit *Aethylenblau* färbt sich diabetischer Harn blau, normaler grün.
Gthr.

Wm. C. Alpers. Zur Harnuntersuchung[2]). — Der Verfasser theilt eine qualitative *Eiweifsprobe* und eine quantitative *Zuckerprobe* mit. — Bei Anwesenheit von Eiweifs im Harn werden gleiche Mengen des mit Salzsäure angesäuerten Harns und einer 1 proc. *Quecksilbersuccinimidlösung* vermischt. Noch bei Anwesenheit von 1 Thl. Eiweifs in 150000 Thln. Flüssigkeit entstehen weifse Wölkchen. — Der quantitative Nachweis von Zucker wird durch Zusatz von Hefe zum Harn und Auffangen der im Laufe von acht bis zehn Stunden durch Gährung entstehenden, durch Chlorcalcium getrockneten Kohlensäure in einem der bei der organischen Elementaranalyse gebräuchlichen Kaliapparate geführt. Die Abbildung eines zweckmäfsigen Apparates ist der Arbeit beigefügt. *Gthr.*

A. Chassevant. Ein neues Ureometer[3]). — Chassevant beschreibt eine neue Ureometerform, welche die Bestimmung des *Harnstoffs* durch Zerlegen mit unterbromigsaurem Natrium und

[1]) Centralbl. f. inn. Med. 19, 307—309. — [2]) Pharm. Centr.-H. 39, 619—620. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 52—57.

Messen des entwickelten Stickstoffs gestattet, während der ganze Apparat in Wasser untergetaucht ist. *Ld.*

Henri Moreigne. Modification der Methode von Mörner und Sjöquist zur Bestimmung des Harnstoff-Stickstoffs oder des Harnstoffs[1]). — Moreigne schlägt vor, das Verfahren von Mörner und Sjöquist[2]) dadurch abzuändern, dafs die Stickstoffbestimmung schliefslich nicht nach Kjeldahl, sondern mit unterbromigsaurem Natrium ausgeführt wird. *Ld.*

Henri Moreigne. Volumetrische Bestimmung des Harnstoffstickstoffs oder des Harnstoffs mit alkalischer Hypobromitlösung nach Behandlung des Urins 1. mit Phosphorwolframsäure, 2. mit basischem Bleiacetat und Phosphorwolframsäure[3]). — Moreigne schlägt für die Bestimmung des *Harnstoffs* allein im Harne vor, den letzteren mit Bleiessig zu fällen und das Filtrat von dem Niederschlage durch Schwefelsäure vom überschüssigen Blei zu befreien, hierauf nach Trennung vom Bleisulfat mit Phosphorwolframsäure auszufällen und das Filtrat mit unterbromigsaurem Natron zu behandeln. Durch die combinirte Anwendung des Bleiessigs und der Phosphorwolframsäure werden auch aus den pathologischen Harnen mit Ausnahme des Harnstoffs alle stickstoffhaltigen Verbindungen gefällt. *Ld.*

Henri Moreigne. Studie über das Verhältnifs des Harnstoffstickstoffs zum Gesammtstickstoff des Harns[4]). — Die genaue Kenntnifs dieses Verhältnisses ist sehr wichtig; man mufs aber wissen, dafs dasselbe durch verschiedene Einflüsse geändert werden kann, die in der angewendeten Arbeitsmethode liegen. So können bei der Gesammtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl, bei der Bestimmung des Harnstoffstickstoffs mit unterbromigsaurem Natrium zahlreiche Fehler unterlaufen. Im normalen Harn fand Moreigne das Verhältnifs im Mittel 87,5 auf 100 Gesammtstickstoff; im Allgemeinen dürfte es von 85 bis 93 auf 100 Gesammtstickstoff variiren. Einen Einflufs üben die Art der Ernährung, pathologische Zustände, die Einführung von Medicamenten. Als Methode für die Bestimmung des Harnstoffstickstoffs wendet Moreigne die Hypobromitmethode an nach vorausgegangener Ausfällung des Harns mit Bleiessig und Phosphorwolframsäure, sie liefert bei gröfserer Einfachheit nahezu dieselben Resultate, wie die Methode von Mörner und Sjöquist. *Ld.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 193—197; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1613. — [2]) JB. f. 1891, S. 2511. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 197—200, 241—245. — [4]) Daselbst, S. 293—302, 345—350, 400—405.

R. R. de Böhtlingk. Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs auf azotometrischem Wege[1]. — Verfasser erläutert an der Hand einer Zeichnung die Construction eines neuen Apparates zur Bestimmung des *Harnstoffs* auf azotometrischem Wege, dessen Einzelheiten ohne Figur nicht gut verständlich sind. Der Beschreibung folgt eine detaillirte Vorschrift über die Ausführung der Bestimmung vermittelst des Ureometers. Die zur Verwendung gelangende Hypobromitlösung enthält 300 g NaOH auf 1 Liter und auf 1 g Brom 20 ccm Lauge. Die Resultate sind sehr befriedigend, wie aus der Mittheilung einer Reihe von Versuchen hervorgeht. *Gthr.*

G. Meillère. Reagens zur Bestimmung des Harnstoffs[2]. — Meillère verwendet zur Bestimmung des Harnstoffs eine im Ureometer selbst während der Bestimmung des Harnstoffs bereitete Flüssigkeit. Concentrirtes Javel'sches Wasser, das 30 Vol. activen Chlors enthält, wird mit dem gleichen Volumen 10 proc. Natronlauge verdünnt. Zur Durchführung der Bestimmung läſst man auf 10 ccm des mit der fünffachen Wassermenge verdünnten Urins 10 ccm verdünnter Javel'scher Lösung, unter Zusatz von 1 ccm Bromkaliumlösung (1:5), einwirken. Méhu empfiehlt, dem Harn einen Tropfen Zuckersyrup hinzuzusetzen. Nach fünf Minuten kann die Ablesung mit wünschenswerther Genauigkeit erfolgen. *Gthr.*

H. B. J. Stokvis. Ueber die Bedeutung der Biuretreaction im Menschenharn[3]. — Urobilinreiche *Harne* geben nach Zusatz von Kalilauge und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung eine schöne Biuretreaction, auch wenn sie vollkommen frei sind von jeder Spur Eiweiſs, Albumose oder Pepton. Besonders schön tritt die Reaction bei Anwesenheit von viel Urobilinogen (Leukourobilin, Chromogen des Urobilins) ein. Die zur Fällung und Isolirung der Peptone oft angewandte Phosphorwolframsäure fällt Urobilin vollständig. Das gefällte Urobilin zeigt die prachtvollste Biuretreaction. Alle bisher zum Nachweis des Peptons (bezw. Hemialbumose) im Harn angegebenen Methoden sind deshalb nicht einwandsfrei, weil auf das Vorhandensein des Urobilins nicht die gehörige Rücksicht genommen wurde. Ebenso sind die positiven Resultate der Biuretreaction nach Ausfällen des Urobilins durch Phosphorwolframsäure, Ammoniumsulfat u. s. w. nicht beweiskräftig,

---

[1]) Arch. d. sciences biol. de St. Pétersb. 6, 309—324. — [2]) Pharm. Post 31, 191. — [3]) Zeitschr. Biol. (N. F.) 16, 466—470.

so dafs ein einwandsfreier Beweis für das Vorkommen von Pepton im Menschenharn noch nicht erbracht ist. *Gthr.*

T. Gigli. Ueber eine Reaction der Harnsäure und eine volumetrische Bestimmungsmethode derselben. [Vorläufige Mittheilung][1]. — Wird die gewöhnliche, zur Erkennung der Phosphorsäure angewendete Ammoniummolybdatlösung mit *Harn* versetzt, so entsteht ein schmutziggrüner Niederschlag, welcher sich beim Versetzen der Flüssigkeit mit Ammoniak oder Natriumhydroxyd mit blauer Farbe löst. Diese Reaction ist einer durch die Gegenwart der Harnsäure verursachten Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd zuzuschreiben. Oxydirende Agentien, wie Chlor oder Brom, Hypochlorite und Hypobromite, Kaliumpermanganat entfärben die blaue Flüssigkeit. Nach Verfasser läfst sich die erwähnte Reaction zu einer volumetrischen Bestimmung der Harnsäure verwenden. *Min.*

Th. Rob. Offer. Ueber eine Reaction der Harnsäure und eine volumetrische Bestimmungsmethode derselben[2]. — Die von Gigli[3] empfohlene Methode zur Bestimmung der Harnsäure ist schon im Jahre 1895 vom Verfasser beschrieben worden. *Ht.*

Gottfried v. Ritter. Erwiderung[4]. — v. Ritter wendet sich gegen die von Folin[5] an seinen Untersuchungen über Hopkins' Harnsäurebestimmungsmethode geübte Kritik, indem er hervorhebt, dafs sowohl Hopkins als er den Titer der Permanganatlösung mit reiner Harnsäure gestellt hat, und dafs er bei der Titration des Urates denselben Werth erhalten hat, wie bei der Wägung der Harnsäure. *Ld.*

Otto Folin. Die Hopkins'sche Harnsäurebestimmung[6]. Entgegnung. — Folin antwortet auf v. Ritter's[7] Erwiderung, dafs seine Kritik in seinen Untersuchungen liegt, welche ergaben, dafs v. Ritter bei der Titrirung der Harnsäure mit Permanganat einen unrichtigen Factor aufgestellt, eine unrichtige Correctur für die Löslichkeit der Harnsäure benutzt und die Löslichkeit des Ammoniumurates übersehen hat. *Ld.*

E. Salkowski. Ueber die quantitative Bestimmung der Alloxurbasen im Harn mittelst des Silberverfahrens[8]. — Gegen die Methode Camerer's[9] zur Bestimmung der *Xanthinbasen* im

[1] Chemikerzeit. 22, 330—331. — [2] Daselbst, S. 385. — [3] Vgl. vorstehendes Referat. — [4] Zeitschr. physiol. Chem. 24, 410—411. — [5] Daselbst, S. 224; JB. f. 1897, S. 1615. — [6] Zeitschr. physiol. Chem. 25, 64. — [7] Vgl. das vorangehende Referat. — [8] Pflüger's Archiv 69, 268—306; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1617. — [9] JB. f. 1889, S. 2547; f. 1890, S. 2574; f. 1891, S. 2306.

Harn mittelst des Silberverfahrens wendet Verfasser ein, dafs Camerer zur Bestimmung zu geringe Mengen Harn verwendet, dafs er beim Erhitzen des Silberniederschlages und der Harnsäure zwecks Bestimmung des Stickstoffgehaltes die Substanzen mit Natronkalk nicht mischt und schliefslich annimmt, dafs der Silberniederschlag keine anderen stickstoffhaltigen Körper enthält, als Harnsäure und Alloxurbasen, namentlich nicht freies Ammoniak und Ammoniumsalze. Salkowski weist nach, dafs durch noch so lange fortgesetztes Auswaschen des Silberniederschlages nicht alles Ammoniak bezw. Ammoniumsalze entfernt werden können. Dies bedingt eine Fehlerquelle des Camerer'schen Verfahrens. Wahrscheinlich ist Ammoniak in Form von harnsaurem Silberammonium im Niederschlage enthalten. Die Unmöglichkeit, das Ammonium fortzuwaschen, beruht auf einer Dissociation dieser Verbindung. Salkowski theilt ein Verfahren mit, nach dem die *Alloxurbasen* im Harn nicht durch Differenzbestimmungen, sondern direct durch Ermittelung des Metallgehaltes der Silberverbindungen bestimmt werden. Es werden 600 ccm Harn mit 200 ccm Magnesiamischung ausgefällt und ein aliquoter Theil des Filtrates mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt. Nach einstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, in einen grofsen Kolben gespritzt und Schwefelwasserstoff in die Mischung eingeleitet. Der Abdampfrückstand des Filtrates wird mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:30) gekocht, wobei die Alloxurbasen in Lösung gehen. Nach 20 stündigem Stehen wird filtrirt und das ammoniakalisch gemachte Filtrat mit Silbernitratlösung gefällt. In dem veraschten und mit Salpetersäure aufgenommenen Niederschlag wird das Silber nach Volhard durch Titration mit Rhodanammoniumlösung bestimmt. Es entspricht 1 Ag 0,7381 g Alloxurbasen. Die Bestimmung der Harnsäure gleichzeitig mit den Alloxurbasen erfordert 400 ccm Harn. Die Quantität der durch Silberlösung fällbaren Alloxurbasen ergiebt sich zu 8 bis 10 Proc. vom Gewicht der Harnsäure. *Gthr.*

Robert Arnstein. Ueber die quantitative Bestimmung der Xanthinbasen im Harn. [Vorläufige Mittheilung] [1]). — Verfasser bestätigt den Befund Salkowski's [2]), dafs der Silberniederschlag der *Alloxurbasen* stets und unvermeidlich Ammoniak resp. Ammoniumverbindungen enthält. Durch Kochen mit Magnesiumoxyd kann jedoch alles Ammoniak aus dem Niederschlag entfernt

[1]) Centralbl. f. med. Wiss. 36, 257. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat, sowie auch JB. f. 1897, S. 1617.

werden, worauf das Ergebnis der Stickstoffbestimmung richtige Werthe liefert. *Gthr.*

Henri Moreigne. Vorkommen von Tyrosin und Leucin im Harn bei Cystinurie. Einfaches Verfahren zum Nachweis des Tyrosins in Sedimenten und Harnsteinen, besonders, wenn es mit Cystin gemengt ist[1]). — Im Harne eines Cystinurikers fanden sich neben Cystin auch Tyrosin und Leucin. Um das Tyrosin, wenn es neben dem Cystin vorkommt, leicht zu erkennen, braucht man das mikroskopische Präparat nur mit concentrirter Salzsäure zu betupfen; während sich darin das Cystin leicht löst, bleiben die charakteristischen Tyrosinnadeln ungelöst. *Ld.*

Heinrich Rosin. Ueber den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn[2]). — Rosin weist auf die von ihm früher[3]) mitgetheilte und praktisch bewährte empfindliche Reaction hin, mit welcher es noch gelingt, Gallenfarbstoff im Harn nachzuweisen, wenn andere Methoden versagen. Die Methode beruht auf der Bildung eines grasgrünen Ringes an der Berührungsschicht des mit sehr verdünnter alkoholischer Jodlösung überschichteten Harnes. Alkalische Harne müssen mit Essigsäure angesäuert werden. *Gthr.*

Anton Krokiewicz und Josef Batko. Eine sehr empfindliche Reaction auf Gallenfarbstoffe im Harne als Modification der Ehrlich'schen Methode mit Diazobenzolsulfosäure[4]). — 2 ccm 1 proc. Sulfanilsäure, 2 ccm 1 proc. NOONa und zwei bis fünf Tropfen des gallenfarbstoffhaltigen Harnes müssen beim Schütteln eine rubinrothe Färbung liefern, die nach weiterem Zusatz von einem bis zwei Tropfen Salzsäure amethystviolett, bald aber farblos wird. Zur Probe ist frischer Harn zu verwenden. Die Reaction ist 140 mal empfindlicher beim Verdünnen mit Wasser als die von Gmelin oder Smith-Maréchal. An über 1000 pathologischen Harnen wurde festgestellt, dafs die Reaction nicht etwa von eingegebenen Medicamenten, Indican oder anderen Bestandtheilen, sondern von den Gallenfarbstoffen herrührt. *Tr.*

Immanuel Munk. Ueber den Nachweis des Gallenfarbstoffes im Harn[5]). — Von den drei hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit in Betracht kommenden Methoden ist die von Rosin am wenigsten gut, man kann mit ihr in 10 ccm Harn höchstens 0,7 mg Bilirubin erkennen. Bei der Methode von Huppert gelingt noch der Nachweis von 0,01 bis 0,02 mg Bilirubin in 10 ccm Harn.

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 484—487. — [2]) Wien. klin. Wochenschr. 11, 269. — [3]) JB. f. 1893, S. 2215—2216. — [4]) Wien. klin. Wochenschr. 11, 173—174; Ref. Chem. Centr. 69, I, 905. — [5]) Arch. Anat. Phys., Physiol. Abth., 1898, S. 361—372; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1284.

Berücksichtigt wurde noch die Gmelin'sche Methode, doch erwies sich die Huppert'sche als die sicherste. *Tr.*

Adolf Jolles. Ueber den Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harne [1]). — Verfasser hat in einem Vortrage darauf hingewiesen, dafs die zahlreichen zum Nachweise von Gallenfarbstoffen im Harne vorgeschlagenen Methoden nicht genügend empfindlich sind, und bringt deshalb ein Verfahren in Vorschlag, bei dem die in einer relativ grofsen Harnquantität eventuell vorhandene Bilirubinmenge möglichst vollständig und in einem möglichst kleinen Volumen isolirt und dann mit concentrirter Salpetersäure charakterisirt wird. Verfasser hat die von Gluzinsky empfohlene Reaction, bei der eine Gallenfarbstofflösung beim Kochen mit einigen Tropfen Formaldehyd eine smaragdgrüne Färbung annehmen soll, die dann durch Salzsäure in Amethystblau umschlägt, nicht bestätigt gefunden, und es scheint die Reaction, welche Gluzinsky erhielt, vielleicht von Spuren höher oxydirter Gallenpigmente veranlafst gewesen zu sein. Von Krokiewicz und Batko sind drei Methoden vorgeschlagen worden, bei denen Diazobenzolsulfosäure zur Anwendung kommt, und die als Modificationen der Ehrlich'schen Methode zu betrachten sind. Von diesen drei Verfahren ist nur eines empfindlich, das darauf beruht, dafs man $1/_2$ ccm einer 1 proc. Sulfanilsäurelösung und $1/_2$ ccm einer 1 proc. NOONa-Lösung mit $1/_2$ bis 1 ccm Harn schüttelt. Es entsteht zunächst eine rubinrothe Färbung, die beim Schütteln mit einem Tropfen reiner concentrirter Salzsäure tiefviolett und beim Verdünnen mit Wasser amethystblau wird. Auch diese Reaction ist nach Jolles nicht ganz typisch, da auch gallenfarbstofffreie Harne mit Sulfanilsäure und Kaliumnitrit braunrothe Färbungen geben. Charakteristisch ist daher nur die tiefviolette resp. amethystblaue Färbung. *Tr.*

V. Arnold. Ueber die Heller'sche Probe zum Nachweis der Blutfarbstoffe im Harne [2]). — Diese Probe besteht darin, dafs man durch Erwärmen des Harns mit Kalilauge die Erdphosphate mitsammt dem mechanisch niedergerissenen Blutfarbstoff abscheidet. Der Niederschlag erscheint dann rubinroth. Diese Probe ist nicht auf die Bildung von Hämatin, sondern von Hämochromogen begründet. Wegen des charakteristischen Spectrums des letzteren kann man durch spectroskopische Prüfung nach der Abscheidung das Resultat verschärfen. Auf spectroskopischem

---

[1]) Pharm. Post 31, 141. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 35, 283—285; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1002.

Wege läfst sich daher auch dann noch der Nachweis von Blutfarbstoff erbringen, wo die chemische Probe allein ungewifs ist. Man kann ferner auch bei Abwesenheit von Blutfarbstoff zu einem röthlichen Phosphatniederschlage gelangen, wenn ein melanin- oder urobilinhaltiger Harn bei der Prüfung vorliegt. Die spectroskopische Prüfung mufs an der erkalteten Probe vorgenommen werden. Blutverdächtige Flecke kann man so prüfen, dafs man den Fleck mit 10- bis 50 proc. Kalilauge oder einer Mischung derselben mit Harn aufnimmt und dann weiter, wie oben erwähnt, prüft. *Tr.*

Ad. Jolles. Nachweis des Pyramidons im Harne[1]). *Pyramidon* oder *Dimethylamidoantipyrin* im Harne läfst sich nach dem Verfasser, wie folgt, nachweisen: Man überschichtet den *Harn* mit einer mit Wasser auf das Zehnfache verdünnten 10 proc. alkoholischen Jodlösung. Es entsteht an der Berührungsstelle ein scharfer, in braunroth übergehender Ring. Das Pyramidon verleiht dem Harn eine röthliche Farbe, welche durch Zusatz von Eisenchlorid in röthlich gelb mit einem Stich ins Violette umschlägt. Die Isonitrosoreaction, die für Antipyrin und Tolypyrin charakteristisch ist, versagte. *Gthr.*

Eyvin Wang. Ueber die quantitative Bestimmung des Harnindicans[2]). — Wang bestimmt das *Indican*, indem er dasselbe nach Obermayer mit eisenchloridhaltiger concentrirter Salzsäure in Indigo überführt, diesen in Indigosulfosäure verwandelt und mit Kaliumpermanganatlösung titrirt. *Ld.*

Anton Krokiewicz. Zur Ehrlich'schen Diazoreaction im Harne[3]). — Krokiewicz hat in 1105 Krankheitsfällen die Ehrlich'sche Diazoreaction im Harne angestellt. Als wichtigstes Resultat hat sich ergeben, dafs die Diazoreaction für den Arzt ein sehr wichtiger diagnostisch-prognostischer Factor bei Phthise und Typhus ist. Die Ursache des Auftretens dieser Reaction ist höchst wahrscheinlich ein unbekanntes Zersetzungsproduct von Eiweifsstoffen der Zellen, die im Harne vorhanden sind. *Ld.*

N. Umikoff. Diazoreaction im Harne der Säuglinge[4]). — Im Harne gesunder Säuglinge fällt die Diazoreaction stets negativ aus. Die Körpertemperatur des Säuglings ist ohne Einflufs auf das Zustandekommen der Reaction. Einige Zeit vor dem Tode

---

[1]) Wien. med. Bl. 1898, S. 173; Ref. Pharm. Centr.-H. **39**, 226. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **25**, 406—410. — [3]) Wien. klin. Wochenschr. **11**, 703—709. — [4]) Daselbst, S. 737.

tritt bei Säuglingen, unabhängig von der Art der Erkrankung, Diazoreaction im Harne auf. *Ld.*

Casimir Strzyzowski. Persulfate als Reagens zum Nachweis von Eiweifs im Harn [1]). — Kalium-, Natrium-, Ammoniumpersulfat fällen sowohl aus saurem, als auch aus alkalischem *Harn* das Eiweifs, wenn man den Eiweifs enthaltenden Harn mit der Persulfatlösung unterschichtet; an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten entsteht eine weifsgraue, trübe Zone, und zwar noch bei Verdünnungen von 1:100000. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gallenpigment ist die Zone grün. Weder Peptone noch Urate werden durch diese Reaction gefällt. Die coagulirende Eigenschaft der Persulfate kommt ausschliefslich dem frei werdenden Sauerstoff zu. *Ld.*

A. Loubion. Ueber die Anwendung des Bleisuperoxyds in der Analyse. Anwendung auf Urine [2]). — Um in trüben oder fermentirten Urinen *Albumin* nachzuweisen, versetzt Loubion 10 ccm des Harnes mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung und fügt tropfenweise Normalnatronlauge bis zum Eintreten einer rosenrothen Färbung zu, dann wird ungefähr 1 g Bleisuperoxyd zugesetzt, eine Minute lang geschüttelt und hierauf filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen von Tanret's Reagens (Kaliumquecksilberjodid mit Essigsäure) und erhitzt zum Kochen. Bei Anwesenheit von Albumin erfolgt Coagulation. Das Bleisuperoxyd wirkt auf das Albumin unter den gegebenen Umständen nicht ein. *Ld.*

H. Rosin. Ueber einen eigenartigen Eiweifskörper im Harne und seine diagnostische Bedeutung [3]). — Rosin fand in einem Falle von myelogenen Rundzellensarcomen reichlich Albumosen im Harne und schreibt daher der Albumosurie, wenn sie in der geschilderten Form und Menge auftritt, diagnostische Bedeutung für die multiplen myelogenen Sarcome des Thoraxskelettes zu. *Ld.*

E. Freund. Vereinfachung des Nachweises von Pepton im Harn [4]). — Der *Peptonnachweis* bei Gegenwart von Eiweifs im Harne war bisher umständlich; nach Freund gelingt es, durch geringen Zusatz von Bleizucker den Harn völlig frei von Nucleoalbuminen, Eiweifs und Protalbumosen zu erhalten. Enthält der

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 545—546. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 270—272. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 34, 1044—1047. — [4]) Wien. klin. Rundsch. 1898, S. 37; Ref. Pharm. Centr.-H. 39, 94.

Harn weniger als 0,1 Proc. Eiweifs, so genügen für 10 ccm Harn zwei Tropfen 10proc. Bleizuckerlösung; bei gröfserem *Eiweifsgehalt*, bis zu 3 Proc., kocht man den Harn nach Zusatz eines Tropfens 10proc. Essigsäure auf, neutralisirt mit einem bis zwei Tropfen 10proc. Natronlauge und fällt mit zwei bis drei Tropfen 10proc. Bleizuckerlösung. Das Filtrat ist direct zur Anstellung der Biuretreaction geeignet. Die Methode bewährte sich bei einem Peptongehalte von 1:10000, die Grenze der Erkennbarkeit liegt bei 1:12000. *Ld.*

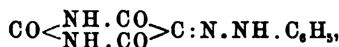
Ivar Bang. Eine neue Methode zum Nachweis der Albumosen im Harn[1]). — 10 ccm Harn werden mit 8 g Ammoniumsulfat in einem Reagenzglase erhitzt, bis alles gelöst ist, dann aufgekocht und eine halbe bis eine Minute centrifugirt. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen, der Bodensatz mit Alkohol zerrieben. Die alkoholische Lösung wird abgegossen, der ungelöste Rückstand in Wasser aufgenommen, dann wird zum Kochen erhitzt, filtrirt und mit dem Filtrate die Biuretreaction angestellt. Enthält der Harn sehr viel Urobilin, so schüttelt man vor Anstellung der Biuretprobe die Flüssigkeit mit Chloroform aus und entfernt das Chloroform. Enthält der Harn Hämatoporphyrin, so ist er zuerst mit Chlorbaryum auszufällen. *Ld.*

Adolf Jolles. Ueber das Auftreten und den Nachweis von Histonen im Harne[2]). — Nach zahlreichen Untersuchungen ist man zu der Annahme berechtigt, dafs bei Eiterungsprocessen ein dem Nucleohiston verwandter Eiweifskörper vorkommt. Bei einer vergleichenden Prüfung der Reactionen der primären und secundären Albumosen und des aus Thymusdrüse dargestellten Nucleohistons ergab sich, dafs das letztere mit den Albumosen nur die Salpetersäurereaction gemeinsam hat, im Uebrigen aber verschiedenes Verhalten zeigt. Zum Nachweis des *Histons* wird der Harn mit Essigsäure angesäuert, mit Chlorbaryum ausgefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit 1proc. Salzsäure drei bis vier Stunden behandelt, mit Natriumcarbonat übersättigt, dann wird filtrirt. Mit einer Hälfte des Filtrates wird die Biuretprobe angestellt, den anderen Theil säuert man vorsichtig mit Salzsäure an und giebt Ammoniak zu. Bei Anwesenheit von Histon tritt Trübung ein. *Ld.*

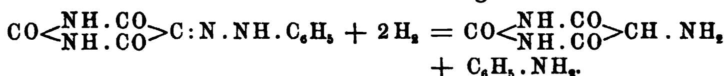
[1]) Deutsch. med. Wochenschr. **24**, 17—18. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **25**, 236—241; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1618.

Harnsäure. Purine.

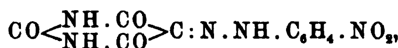
O. Kühling. Ueber die Darstellung von Alloxanphenylhydrazon aus Barbitursäure [1]. — Die Erfahrungen, welche in Bezug auf die Einwirkung von Diazochloriden auf Verbindungen vom Typus $R.CH_2.CO.R$ gewonnen wurden, lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dafs die Barbitursäure in *Alloxanphenylhydrazon*,



durch Diazobenzolchlorid überführbar ist. Wie Verfasser fand, findet die Reaction mit gröfster Leichtigkeit, und zwar in *saurer* Lösung, statt. Der Schmelzpunkt der Alloxanphenylhydrazons wurde etwas niedriger als früher [2], nämlich bei 284°, gefunden. Durch anhaltendes Kochen desselben mit Zinn und Salzsäure verläuft die Reduction nach der Gleichung:

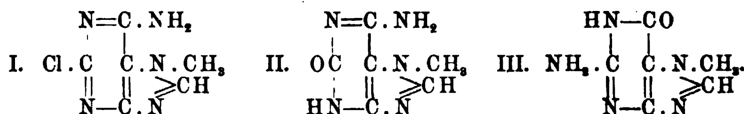


Es bildet sich also *Uramil*, neben Anilin. — Wie Diazobenzolchlorid wirken auch die substituirten Derivate desselben. Es wurden *Alloxan-o- und Alloxan-p-nitrophenylhydrazon*,



welche beide oberhalb 300° schmelzen, dargestellt. Beim Kochen mit Natriumcarbonat werden sie ähnlich dem Alloxanphenylhydrazon verändert. Es bilden sich Verbindungen $NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.CO.NH.CO_2H$, welche bei 194 bis 196°, bezw. 193 bis 194° schmelzen. *Ht.*

Emil Fischer. Ueber eine scheinbare intramolekulare Umlagerung in der Puringruppe [3]. — Das *7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin* (Formel I) tauscht beim Erwärmen mit verdünntem wässerigem Alkali auf 100° das Halogen gegen Hydroxyl aus und liefert ein Methylaminooxypurin, welches bei normalem Verlauf der Reaction die Structur II haben müfste. In Wirklichkeit aber ist das Product identisch mit dem *7-Methyl-guanin* (Formel III).



---

[1] Ber. 31, 1972—1977. — [2] JB. f. 1891, S. 739. — [3] Ber. 31, 542—545.

Verfasser erklärt diesen Procefs auf folgende Weise: Diejenigen Purinkörper, welche keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten, werden, wie das Coffeïn und die Tetramethylharnsäure, von wässerigem Alkali unter Wasseraddition und Aufspaltung des Purinkernes leicht angegriffen. Demzufolge wäre aus dem 7-Methyl-6-Amino-2-chlorpurin zunächst die Bildung des Zwischenproductes IV anzunehmen, welches durch Abspaltung von Salzsäure und Ringbildung in Methylguanin übergeht. Oder die Abspaltung der Salzsäure geht der Anlagerung von Wasser voraus, so dafs als Zwischenproduct die Verbindung V entstehen würde, was im Wesentlichen auf dasselbe herauskommt.

```
                  CO.NH2                 N=====C
                  |                      | /NH/ |
IV. NH2.C.ClC.N.CH3              V.  C/      C—N.CH3.
        ||   ||  >CH                 ||      ||  >CH
        N————C.N                     N———————C—N
```

Um diese Auffassung des Vorganges zu prüfen, hat Verfasser das *7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin* (Formel VI) ebenfalls durch wässeriges Alkali zersetzt und dabei in der That das *Dimethylguanin* (Formel VII) erhalten.

```
        N=C.NH.CH3                CH3.N—CO
        |  |                          |  |
VI. Cl.C  C.N.CH3       VII. NH2.C  C.N.CH3.
       ||  ||  >CH                ||  ||  >CH
       N—C.N                      N—C.N
```

Da eine Wanderung des an Stickstoff gebundenen Methyls unter den Bedingungen des Versuches im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, so beweist dieses Resultat unzweideutig, dafs die ursprünglich als Substituent im Purinkern stehende Methylamingruppe als Ringglied in den Alloxankern eintritt. *Min.*

Emil Fischer. Ueber Hydurinphosphorsäure [1]). — Ueber diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre berichtet worden [2]). *Min.*

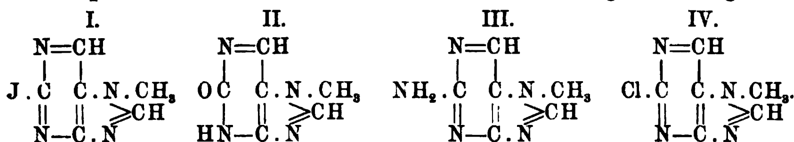
Emil Fischer. Ueber das Purin und seine Methylderivate [3]). — Bei dem Versuche, das Purin, die Stammsubstanz der Harnsäuregruppe, aus dem Trichlorpurin durch Behandlung mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium darzustellen, erhielt Verfasser die Hydurinphosphorsäure; dagegen gelang es, durch Reduction des 7-Methyl-2,6-dichlorpurins kleine Mengen von Methylpurin zu gewinnen. Behandelt man das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) und Jodphosphonium bei 0°, so entsteht das *7-Methyl-2-Jodpurin*, $C_6H_5N_4J$

---

[1]) Ber. 31, 2546—2549. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1643. — [3]) Ber. 31, 2550—2574.

(Formel I), welches bei 223° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Joddämpfen verkohlt. Es löst sich in etwa 35 Thln. siedendem Wasser und fällt beim Erkalten in farblosen, grofsen, meist spindelförmigen Krystallen aus, löst sich in etwa 40 Thln. siedendem Alkohol und wird von verdünnten Mineralsäuren viel leichter als von Wasser gelöst. Das Hydrochlorid krystallisirt in farblosen, feinen Nädelchen, das Nitrat in schwach gefärbten, etwas derberen, plattenartigen Gebilden, das Sulfat in mikroskopischen Nädelchen, das Jodhydrat in sehr kleinen Nädelchen. Aus Jodwasserstoffsäure scheidet sich ein anderes Salz aus, welches durch Wasser in das erstere verwandelt wird. Mit Silbernitrat erhält man in wässeriger Lösung eine aus heifsem Wasser in feinen Blättchen krystallisirende Verbindung, in salpetersaurer Lösung ein Product, welches aus sehr verdünnter, heifser Salpetersäure in feinen Nädelchen krystallisirt. Durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser geht die Jodverbindung in das 7-Methylpurin (s. unten) über. Dieses Verfahren läfst sich auch zur Gewinnung des freien Purins benutzen; denn das Trichlorpurin wird durch Jodwasserstoff bei 0° nur partiell reducirt und liefert nach der Gleichung: $C_5HN_4Cl_3 + 4HJ = C_5H_2N_4J_2 + 3HCl + 2J$ ein Dijodpurin, welches bei der Reduction mit Zinkstaub in kochender wässeriger Lösung in das freie Purin (s. unten) übergeht. — *7-Methyl-2-oxypurin*, $C_6H_6ON_4 + H_2O$ (Formel II), entsteht durch Erhitzen des 7-Methyl-2-jodpurins mit Normalkalilauge zum Sieden, scheidet sich aus heifsem Wasser in kleinen, derben Kryställchen ab, sintert über 300° und schmilzt unter totaler Zersetzung gegen 323°. Das Nitrat krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in farblosen Nadeln oder Prismen; das Hydrochlorid bildet eine körnig-krystallinische Masse; das Chloroplatinat krystallisirt in fast würfelähnlichen Platten oder dicken Säulen, das Aurochlorat in feinen, gelben Nadeln oder Prismen, das in kaltem Wasser schwer lösliche Baryumsalz in sehr feinen Nädelchen. Mit Silbernitrat entsteht ein farbloser, amorpher Niederschlag, welcher in viel Ammoniak löslich ist und aus warmer Salpetersäure in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirt. Bei der Einwirkung von Kaliumhydrosulfit auf das 7-Methyl-2-jodpurin in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht ein Thiokörper, welcher aus Wasser in dünnen, gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt, sich gegen 280° braun färbt und gegen 295° zersetzt. *7-Methyl-2-aminopurin*, $C_6H_7N_5$ (Formel III), bildet sich beim Erhitzen des 7-Methyl-2-jodpurins mit alkoholischem Ammoniak auf 145 bis 150°, schmilzt bei 274° unter Zersetzung, löst sich leicht in

siedendem Wasser, schwer in der Siedehitze in absolutem Alkohol und Benzol. Es krystallisirt aus heifsem Wasser oder aus 80 proc. Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln. Das Hydrochlorid krystallisirt in farblosen Blättchen, das Nitrat in kleinen, schmalen Prismen; das Sulfat ist sehr leicht löslich; das Chloroplatinat fällt in kleinen Nädelchen aus, löst sich in heifser, verdünnter Salzsäure leicht und scheidet sich langsam daraus in gelbrothen, derben Krystallen ab; das Aurochlorat bildet feine, gelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure), die Quecksilberchloridverbindung kleine farblose Nadeln (aus heifsem Wasser). Das 7-Methyl-2-Aminopurin entsteht auch aus dem 7-Methyl-2-chlorpurin (s. unten) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 145 bis 150°. — *7-Methyl-2-chlorpurin*, $C_6H_5N_4Cl$ (Formel IV), entsteht in reichlicher Menge durch Reduction des 7-Methyl-2,6-dichlorpurins mit Zinkstaub in kochender, wässeriger Lösung.



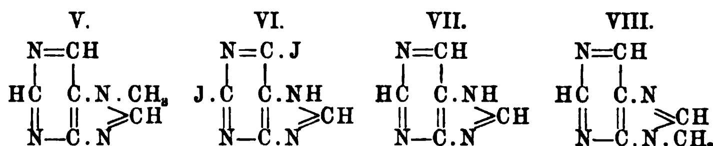
Es krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, farblosen Nadeln oder Prismen, aus siedendem Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 197 bis 198° und löst sich in verdünnten Alkalien. Das Hydrochlorid und das Sulfat sind sehr leicht löslich; das Nitrat krystallisirt in farblosen, kleinen Prismen (aus verdünnter Salpetersäure), das Chloroplatinat in grofsen, rothen, derben, manchmal spiefsartigen Krystallen (aus verdünnter Salzsäure); das Aurochlorat bildet feine, gelbe Nadeln; mit Silbernitrat erhält man in concentrirter wässeriger Lösung farblose Blättchen; die Quecksilberchloridverbindung krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 206 bis 207°. Das 7-Methyl-2-chlorpurin entsteht auch durch Reduction des 7-Methyltrichlorpurins mit Zinkstaub in kochender, wässeriger Lösung. Durch Erwärmen des 7-Methyl-2-chlorpurins mit Normalkalilauge auf dem Wasserbade scheidet sich in farblosen Nadeln die Verbindung $C_5H_7N_4Cl$ ab, während 7-Methyl-2-oxypurin in Lösung bleibt. Die Verbindung $C_5H_7N_4Cl$ besitzt wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht, krystallisirt aus heifsem Alkohol in glänzenden Prismen und schmilzt bei 251° unter Gasentwickelung. — *7-Methylpurin*, $C_6H_6N_4$ (Formel V), entsteht in kleiner Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des 7-Methyl-2-jodpurins und findet sich in den jodwasserstoffsauren Mutterlaugen. Sehr viel leichter wird es durch

Reduction des 7-Methyl-2-jodpurins mit Zinkstaub in kochender wässeriger Lösung erhalten. Es schmilzt bei 181°, ist in kaltem Wasser sehr leicht, in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in Benzol schwerer löslich; aus heifsem Alkohol krystallisirt es in feinen, biegsamen Nadeln. Nitrat (Prismen oder Tafeln), Hydrochlorid und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich; das Hydrojodat krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in farblosen, glänzenden Nadeln; das Chloroplatinat fällt in gelben Nadeln und krystallisirt aus heifser Salzsäure in kleinen Krystallkörnern; das Aurochlorat bildet feine gelbe Nadeln. Mit Silbernitrat erhält man in concentrirter wässeriger Lösung einen farblosen Niederschlag, welcher aus mikroskopisch kleinen Kryställchen besteht. Die Quecksilberchloridverbindung krystallisirt aus heifsem Wasser in Prismen vom Schmelzp. 245°. Mit Jodmethyl bildet das Methylpurin die Verbindung $C_6H_6N_4 . CH_3J$, welche aus Holzgeist in kleinen, gelblichen, lancetteartigen Nadeln vom Schmelzp. 225 bis 226° krystallisirt, in Wasser sehr leicht löslich ist und mit Silberoxyd und Wasser eine alkalisch reagirende und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit giebt. Versetzt man die Lösung des Methylpurins in starker Salzsäure mit Brom, so entsteht ein in feinen gelbrothen Prismen krystallisirendes Product. — *2,6-Dijodpurin*, $C_5H_2N_4J_2$ (Formel VI), bildet sich bei der Einwirkung von farblosem Jodwasserstoff (spec. Gew. 1,96) und Jodphosphonium auf Trichlorpurin bei 0°, bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, schmilzt gegen 224° unter Zersetzung, löst sich in etwa 800 bis 900 Thln. siedendem Wasser und etwa 65 Thln. siedendem Alkohol, ist auch in warmer, starker Salzsäure ziemlich schwer löslich und wird von warmer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 unter Jodabscheidung zerstört. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, concentrirte Laugen fällen daraus die Alkalisalze. Die Natriumverbindung bildet ein krystallinisches Pulver; das Kaliumsalz krystallisirt in Nädelchen, das Ammoniumsalz in glänzenden, compacten, flächenreichen Formen; das Baryumsalz ist sehr leicht löslich. Durch Erhitzen des Dijodpurins mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im Rohr auf 100° entsteht Xanthin. Letztere Base läfst sich mit Sicherheit durch die Reihe folgender Reactionen erkennen. Durch zwölfstündiges Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100° entsteht *Bromxanthin*, welches bei der Methylirung in alkalischer Lösung *Bromcoffeïn* liefert. Letzteres krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 206° und verwandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *Aethoxycoffeïn*, welches feine, farblose Nadeln

vom Schmelzp. 140° bildet und durch Kochen mit 10 proc. Salzsäure in *Hydroxycoffeïn* vom Schmelzp. 345° übergeht. — *Purin*, $C_5H_4N_4$ (Formel VII), entsteht durch einstündiges Kochen von Dijodpurin mit 900 Thln. Wasser und 6 Thln. Zinkstaub am Rückflufskühler unter Einleiten eines lebhaften Stromes von Kohlensäure. Das Purin scheidet sich als unlösliche Zinkverbindung vollständig ab. Letztere wird mit der fünffachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erhitzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die gewonnene Lösung wird verdampft, und die Rohbase durch Verwandlung in das Nitrat, Umkrystallisiren desselben aus Wasser und Alkohol, Zerlegen mit Barythydrat und Umkrystallisiren der Base aus Toluol gereinigt. Man gewinnt so das reine Purin in farblosen, mikroskopisch kleinen Nädelchen, welche häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Aus 90 g Trichlorpurin oder 35 g Dijodpurin erhält man 2 g reines Purin. Die Base schmilzt bei 211 bis 212°, löst sich schon in kaltem Wasser leicht, schwieriger in heifsem Essigester und Aceton, sehr schwer in Aether und Chloroform; in warmem Alkohol löst sie sich sehr leicht und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nädelchen. Das Nitrat, $C_5H_4N_4 . HNO_3$, krystallisirt aus Wasser in knolligen Aggregaten, ist in heifsem Wasser sehr leicht, in heifsem Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt gegen 205° unter Zersetzung. Das Pikrat, $C_5H_4N_4 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. etwa 208°. Das Hydrochlorid und das Jodhydrat krystallisiren in Nadeln und sind in Wasser sehr leicht löslich; das Sulfat krystallisirt in feinen, sehr leicht löslichen Nädelchen, das Chloroplatinat in feinen, gelben Nadeln, die Natriumverbindung in farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln, das Kaliumsalz ist noch leichter löslich und krystallisirt in sehr feinen Nädelchen. Das Purin giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen farblosen, amorphen Niederschlag, mit neutraler Silbernitratlösung einen rein weifsen Niederschlag, mit ammoniakalischer Zinklösung ein pulveriges Zinksalz, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, amorphen Niederschlag, mit Phosphorwolframsäure einen weifsen, sehr feinen Niederschlag, mit Tanninlösung eine farblose, amorphe, flockige Fällung, mit angesäuerter Jodwismuth-Jodkaliumlösung einen rothen, körnigen Niederschlag. Mit Jodkalium, Nefsler's Reagens und Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoffsäure giebt die Purinlösung keinen Niederschlag. Versetzt man die Lösung der Base in rauchender Salzsäure mit Brom, so fällt eine schön krystallisirte, gelbrothe Masse aus. Gegen

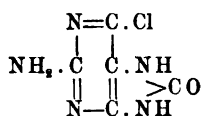
Oxydationsmittel ist das Purin verhältnifsmäfsig beständig und giebt keine Murexidreaction. — *9-Methyltrichlorpurin* vom Schmelzp. 174° wird am besten aus 9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin durch zehnstündiges Erhitzen mit der 25 fachen Menge Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160 bis 165° unter Schütteln dargestellt. Bei der Reduction mit starker Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium giebt es als Hauptproduct einen schwer löslichen Körper, welcher ein Methylchlorjodpurin zu sein scheint. — *9-Methylchlorpurin*, $C_6H_5N_4Cl$, bildet sich durch Kochen von Methyltrichlorpurin mit Zinkstaub in wässeriger Lösung, schmilzt bei 134 bis 135°, löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt in sehr feinen, häufig zu kugeligen oder strahligen Aggregaten vereinigten Nadeln; es löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Sulfat und Hydrochlorid sind in Wasser sehr leicht löslich; das Nitrat krystallisirt aus warmer, verdünnter Salpetersäure in kleinen, compacten Formen; das Chloroplatinat ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; das Aurochlorat krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben, compacten, flächenreichen Formen; die Quecksilberchloridverbindung krystallisirt in feinen Blättchen, die Silbernitratverbindung in langen, feinen Nadeln. — *9-Methylaminopurin*, $C_6H_7N_5$, entsteht durch Erhitzen des 9-Methylchlorpurins mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150°, schmilzt bei 241°, sublimirt leicht, destillirt grofsentheils unzersetzt und krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, feinen Nadeln, aus absolutem Alkohol in ziemlich grofsen Prismen; in heifsem Chloroform und Benzol ist es schwer löslich. Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat krystallisirt in flimmernden Blättchen, das Nitrat in derben Formen; das in warmem Wasser leicht lösliche Oxalat bildet schöne Krystalle, das Chloroplatinat einen gelben Niederschlag, welcher aus kleinen, federartigen Krystallaggregaten besteht und sich beim Kochen mit der Mutterlauge in ein anderes schwer lösliches, in Prismen oder Nadeln krystallisirendes Salz verwandelt; das Goldsalz bildet gelbe, feine Nädelchen; mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid erhält man weifse Niederschläge, die in feinen Nädelchen krystallisiren. — *9-Methyljodpurin*, $C_6H_5N_4J$, entsteht als Jodhydrat beim Schütteln von 9-Methylchlorpurin mit farbloser Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 bei gewöhnlicher Temperatur. Die freie Base schmilzt bei 171 bis 172° (corr.), krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten, glänzenden, farblosen Prismen und ist in heifsem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich. Das Jodhydrat bildet

hellgelbe Krystalle; die Silbernitratverbindung krystallisirt in farblosen Nädelchen, die Quecksilberchloridverbindung in sehr feinen, glänzenden, meist sechsseitigen Blättchen; das Nitrat bildet derbe Krystalle und wird durch heifses Wasser dissociirt. — *9-Methylpurin*, $C_6H_6N_4$ (Formel VIII), entsteht durch Reduction des 9-Methyljodpurins mit Zinkstaub in kochender, wässeriger Lösung.



Es krystallisirt aus kochendem Toluol in fast farblosen, kleinen, meist federartig verwachsenen Nadeln, schmilzt bei 160 bis 161°, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Hydrochlorid, Nitrat und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich; das Chloroplatinat fällt aus der salzsauren Lösung in feinen, meist federartig verwachsenen Nädelchen aus; das Aurochlorat und das Pikrat krystallisiren in feinen, gelben Nadeln. Silbernitrat und Quecksilberchlorid erzeugen in der wässerigen Lösung farblose, krystallinische Niederschläge. *Min.*

Emil Fischer. Verhalten des 2-Amino-6,8-dioxypurins gegen Chlorphosphor [1]). — Durch Kochen von 2-Amino-6,8-dioxypurin mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid am Rückflufskühler entsteht eine mit dem Chlorguanin isomere Verbindung $C_5H_4ON_5Cl$, welche wahrscheinlich die Structur

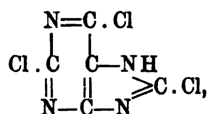


hat und demnach als *2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin* zu bezeichnen wäre. Sie bildet feine, vielfach büschelförmig vereinte, mikroskopische Nadeln, zersetzt sich erst bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, löst sich sehr schwer in heifsem Wasser und noch weniger in Alkohol; in warmen, verdünnten Mineralsäuren ist sie ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 130° liefert sie salzsaures 2-Aminodioxypurin zurück. — *2-Amino-8-oxy-6-jodpurin*, $C_5H_4ON_5J$, bildet sich beim Erwärmen von 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin mit Jodwasserstoffsäure vom spec.

[1]) Ber. 31, 2619—2621.

Gew. 1,96 und Jodphosphonium im Rohr auf 100° und bildet ein farbloses, körniges Pulver; es hat ähnliche Eigenschaften wie der Chlorkörper, ist aber schwerer löslich und nicht so schön krystallisirt. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Trichlorpurin. [D. R.-P. Nr. 96363][1]. — Nach dem Patent Nr. 94076 entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Harnsäure das 2,6-Dichlor-8-oxypurin. Durch weitere Einwirkung des Phosphoroxychlorids bei 150 bis 155° unter Druck bildet sich das *Trichlorpurin*:



welches aus heifsem Wasser in feinen, farblosen Blättchen mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Es beginnt bei raschem Erhitzen gegen 180° zu sintern und schmilzt unter Aufschäumen bei 184 bis 186°. Es löst sich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak leicht auf und wird aus den Lösungen durch Zusatz von Säure wieder gefällt. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Amino- und Hydrazinoverbindungen des Purins. [D. R.-P. Nr. 96926][2]. — Durch Einwirkung von Ammoniak bezw. Hydrazin auf im Alloxankern durch Halogen substituirte Purinderivate erhält man Amino- und Hydrazinoverbindungen des Purins, welche die Amino- bezw. Hydrazinogruppe im Alloxankern enthalten. Aus dem 3,7-Dimethyl-6-chlor-2,8-dioxypurin entsteht beim Erhitzen mit wässerigem, bei 0° gesättigtem Ammoniak auf 130° das *3,7-Dimethyl-6-amino-2,8-dioxypurin*. Durch Kochen einer wässerigen Lösung von 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit überschüssigem Hydrazin entsteht neben Methylhydrazochlorpurin das *7-Methyl-2-hydrazino-6-chlorpurin*. Die Aminopurine sind krystallisirte Körper und geben meist gut krystallisirte Salze. Das Pikrat des obigen Hydrazinderivates schmilzt bei 160 bis 162°. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dioxypurin und deren Alkylderivaten aus Trichlorpurin. [D. R.-P. Nr. 97673][3]. — Das *Trichlorpurin* liefert beim Behandeln mit alkoholischem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur das 6-Aethoxy-2,8-dichlorpurin, beim

[1]) Patentbl. 19, 227. — [2]) Daselbst, S. 340. — [3]) Daselbst, S. 440.

Erwärmen das 2,6-Diäthoxy-8-chlorpurin. Beim Erwärmen dieser Alkylderivate mit Salzsäure erhält man 6-Oxy-2,8-dichlorpurin bezw. 2,6-Dioxy-8-chlorpurin und aus diesen durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure 6-Oxypurin bezw. 2,6-Dioxypurin, welche mit dem natürlichen Hypoxanthin bezw. Xanthin identisch sind. Werden die obigen als Zwischenproducte erhaltenen Chlorverbindungen vor der Reduction zunächst noch alkylirt, so entstehen Alkylderivate des Hypoxanthins und Xanthins. So liefert das 6-Oxy-2,8-dichlorpurin durch Methylirung das 1,7-Dimethyl-6-oxy-2,8-dichlorpurin, aus welchem durch Reduction das Dimethylhypoxanthin entsteht. Durch Methylirung des 2,6-Dioxy-8-chlorpurins erhält man das *Chlorcaffeïn*. *Min.*

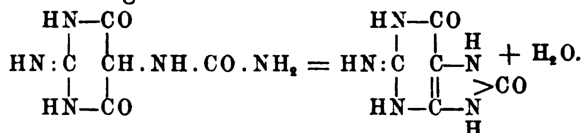
C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von alkylirten Dichloroxypurinen. [D. R.-P. Nr. 96854][1]. — Die alkylirten Dichloroxypurine entstehen leicht durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die Salze des nach dem Patent Nr. 94076 aus Harnsäure dargestellten 2,6-Dichlor-8-oxypurins. Man kann hierbei die trockenen sauren oder neutralen Salze anwenden oder in alkalischer Lösung operiren. Man kann nach dieser Methode Mono- oder Dialkylderivate darstellen. Bei der Methylirung wurde jedoch nur das *β-Methyldichloroxypurin* erhalten. *Min.*

D. Vitali. Einige Beobachtungen über die Harnsäure und über die Murexidreaction[2]. — Zur Erklärung der Thatsache, dafs die Jodide im Harn durch die gewöhnlichen Reagentien oft nicht nachgewiesen werden können, nimmt Verfasser an, dafs das frei gemachte Jod bei Gegenwart von Wasser gewisse Harnsubstanzen oxydirt. Zu Gunsten dieser Annahme spricht die Thatsache, dafs man in solchen Harnen leicht die Gegenwart von Jodwasserstoff nachweisen kann. Auch auf die Harnsäure wirkt das Jod oxydirend ein. Bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumurat findet neben Ausscheidung von freier Harnsäure Oxydation der letzteren zu Alloxan und Harnstoff: $2\,C_5H_3O_3N_4K + J_2 + 2\,H_2O = C_5H_4O_3N_4 + 2\,KJ + CO(NH_2)_2 + C_4H_2O_4N_2$, statt. Wird die Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, so erhält man sehr schön die Murexidreaction, da Alloxan durch Jodwasserstoff zu Alloxanthin reducirt wird, welches mit dem bei der Zersetzung des Harnstoffs entstehenden Ammoniak *Murexid* giebt. Brom, Jodsäure, Chlorwasser oder unterchlorige Säure wirken ebenfalls oxydirend auf die Harn-

[1]) Patentbl. 19, 320. — [2]) Boll. chim. farm. 37, 65—70; Ref. Chem. Centr. 69, I, 665—666.

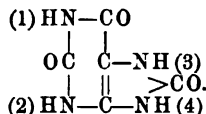
säure ein. Auch Hypoxanthin, Xanthin, Theobromin und Caffeïn geben bei der gleichen Behandlung die Murexidreaction. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Imidoharnsäure aus Imidopseudoharnsäure. [D. R.-P. Nr. 95062, Zusatz zum Patent Nr. 94283][1]. — Die Imidopseudoharnsäure[2]) verwandelt sich durch Erhitzen mit 20 proc. Salzsäure leicht in die entsprechende *Imidoharnsäure* nach der Gleichung:



Die Imidoharnsäure zersetzt sich über 380°, ohne zu schmelzen, ist in Wasser und in heifser Salzsäure sehr schwer löslich, in starker, warmer Schwefelsäure leicht löslich und giebt eine nur ganz schwache Murexidreaction. Das Sulfat wird vom Wasser zersetzt. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung alkylirter Harnsäuren. [D. R.-P. Nr. 95413][3]). — Bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die alkalische Lösung der Harnsäure oder ihrer Alkylderivate erfolgt die Einführung der Alkylgruppen nach Patent Nr. 91811 successive, und zwar in der Reihenfolge 1, 4, 3, 2:



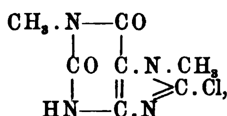
Man erhält z. B. zuerst *1-Methylharnsäure*, dann *1,4-Dimethylharnsäure*, hieraus *1,4,3-Trimethylharnsäure* und schliefslich *1,4,3,2-Tetramethylharnsäure.* Bei niederer Temperatur und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali erfolgt der Eintritt der Alkylgruppen an den Stickstoffatomen 1, 2, 3. So erhält man z. B. aus Harnsäure oder aus 1,3-Dimethylharnsäure die *1,2,3-Trimethylharnsäure*, welche mit dem von E. Fischer[4]) aus Caffeïn bezw. Chlorcaffeïn dargestellten *Hydroxycaffeïn* identisch ist. *Min.*

Armand Gautier. Ueber die Synthese des Xanthins, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure[5]). — Verfasser hatte früher[6])

[1]) Patentbl. 19, 2. — [2]) Ber. 26, 2558; JB. f. 1893, S. 929. — [3]) Patentbl. 19, 40. — [4]) Ann. Chem. 215, 268; JB. f. 1882, S. 1088; f. 1884, S. 511. — [5]) Ber. 31, 449—450; Bull. soc. chim. [3] 19, 244. — [6]) Compt. rend. 98, 1523; JB. f. 1884, S. 514.

angegeben, dafs beim Erhitzen von Cyanwasserstoff mit Wasser und Essigsäure neben anderen Verbindungen Xanthin und Methylxanthin entstehen. E. Fischer hat die Versuche des Verfassers wiederholt und behauptet [1]), dafs man nach der Methode des Verfassers ein Product erhält, welches zwar in vielen Eigenschaften mit dem Xanthin übereinstimmt, jedoch nicht die Murexidreaction giebt, somit weder Xanthin, noch Methylxanthin sein könne. Dem gegenüber bemerkt Verfasser, dafs er das gewonnene *Xanthin* durch die Analyse sowohl, wie auch durch eine Reihe qualitativer Reactionen charakterisirt hat. Verfasser wird diese Untersuchungen von Neuem aufnehmen. *Min.*

Emil Fischer und Hans Clemm. Neue Synthese des Paraxanthins [2]). — Aehnlich der 3-Monomethyl- oder der 3,7-Dimethylharnsäure verliert die 1,7-Dimethylharnsäure [3]) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 135 bis 140° unter Schütteln das in der Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom und geht über in *1,7-Dimethyl-2,6-dioxy-8-chlorpurin* oder *Chlorparaxanthin*,

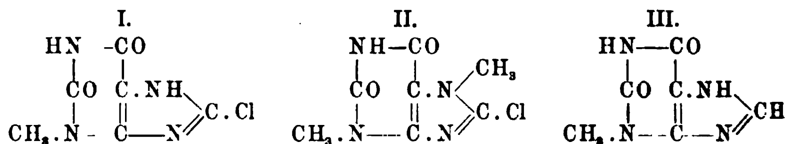


welches aus kochendem Wasser in farblosen Prismen vom Schmelzp. 284° krystallisirt; von heifsem Alkohol wird es leichter als von heifsem Wasser gelöst. Das Natriumsalz krystallisirt in sehr feinen, glänzenden Nadeln, das Kaliumsalz in farblosen, kleinen Nädelchen. Das Chlorparaxanthin ist in starker Salzsäure ziemlich leicht löslich, in verdünntem Ammoniak leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen, amorphen Niederschlag, welcher aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen Nädelchen krystallisirt. Durch Erwärmen von Chlorparaxanthin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Jodphosphonium auf dem Wasserbade unter Schütteln entsteht *Paraxanthin*, $C_7H_8O_2N_4$. Durch diese Verwandlung wird es möglich, von dem Monomethylalloxan bis zum Paraxanthin zu gelangen. Die Synthese entspricht genau der Verwandlung des Dimethylalloxans in Hydroxycaffeïn [4]) und Caffeïn. *Min.*

Emil Fischer und Friedrich Ach. Weitere Synthesen von Xanthinderivaten aus methylirten Harnsäuren [5]). — Wird

[1]) Ber. 30, 3131; JB. f. 1897, S. 1633. — [2]) Ber. 31, 2622—2623. — [3]) Ber. 30, 3095; JB. f. 1897, S. 1647. — [4]) Ber. 30, 564; JB. f. 1897, S. 1621. — [5]) Ber. 31, 1980—1988.

3-Methylharnsäure (α-Methylharnsäure) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 130 bis 140° erhitzt, so entsteht das *3-Methylchlorxanthin*, $C_6H_5O_2N_4Cl + H_2O$ (Formel I). Der Körper verliert das Krystallwasser bei 115°, zersetzt sich bei 340 bis 345° unter Aufschäumen, ist in Alkohol und in heifsem Wasser wenig und noch schwerer in Aceton, Essigester oder Benzol löslich, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Blättchen, aus Wasser in glänzenden, flachen, prismatischen Krystallen. Er ist in verdünnten Alkalien und in warmem Ammoniak sehr leicht löslich, löst sich leicht auch in concentrirten Mineralsäuren auf, wird durch Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf 125° in 3-Methylharnsäure zurückverwandelt; durch warme Salpetersäure oder durch Chlorwasser wird er leicht oxydirt und giebt stark die Murexidreaction. Das Natriumsalz, das Ammoniumsalz und das Baryumsalz krystallisiren in Nädelchen. — *Chlortheobromin*, $C_7H_7O_2N_4Cl$ (Formel II), bildet sich beim Erhitzen des 3-Methylchlorxanthins in alkalischer Lösung mit Jodmethyl im Rohr auf 90° oder mit methylschwefelsaurem Kalium auf 140 bis 150°; zur Reinigung wird das Product in Alkali oder Ammoniak gelöst und durch verdünnte Säuren oder durch Wegkochen des Ammoniaks wieder gefällt; es krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, farblosen Nädelchen oder beim langsamen Erkalten in glänzenden, kurzen Prismen; es schmilzt bei 291°, ist in heifsem Wasser schwer, noch schwerer in heifsem Alkohol löslich; es löst sich leicht in verdünnten Alkalien, schwer in warmem, wässerigem Ammoniak, sehr wenig in verdünnten Mineralsäuren, etwas leichter in concentrirten Säuren. Kalium-, Natrium- und Baryumsalz krystallisiren in Nädelchen. Die Reduction des Chlortheobromins zum Theobromin gelingt am leichtesten mit Jodwasserstoff. Durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 90° im Rohr in alkalischer Lösung wird das Chlortheobromin in Chlorcaffeïn übergeführt. Chlortheobromin wird auch erhalten, wenn man 1 g Theobromin in 4 ccm Chlorjod einträgt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, das überschüssige Chlorjod im Vacuum verdampft und den Rückstand mit schwefliger Säure behandelt.



3-Methylxanthin, $C_6H_6O_2N_4$ (Formel III), wird durch Erwärmen der entsprechenden Chlorverbindung mit Jodwasserstoff vom spec.

Gew. 1,96 unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade erhalten; es krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, glänzenden Nädelchen oder in kleinen Prismen, zersetzt sich über 360°, ohne zu schmelzen, löst sich in absolutem Alkohol schwerer als in Wasser, und noch schwieriger wird es von Chloroform und Essigester aufgenommen. Es ist in verdünnten Alkalien und in warmem Ammoniak leicht löslich und giebt mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium sehr schön die Murexidreaction. Das Natriumsalz bildet Nädelchen, das Baryumsalz feine Täfelchen, das Chlorhydrat feine Nädelchen, das Nitrat derbe Krystalle. Das vorliegende Methylxanthin ist von der von Krüger und Salomon aus Harn isolirten Verbindung verschieden. Wird das 3-Methylxanthin in alkalischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, so entsteht je nach den Bedingungen Theobromin oder Caffeïn. — Wird die 3,7-Dimethylharnsäure mit Phosphoroxychlorid am Rückflufskühler gekocht, das Oxychlorid im Vacuum abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol gekocht, so erhält man Chlortheobromin, welches offenbar aus einer bisher nicht isolirten Zwischenverbindung erst durch die Wirkung des Alkohols entsteht. — Die Prüfung des Verhaltens der von v. Loeben [1]) unter dem Namen *δ-Methylharnsäure* beschriebenen Verbindung hat gezeigt, dafs sie nicht, wie E. Fischer und H. Clemm [2]) vermutheten, ein Gemenge von 1- und 3-Methylharnsäure ist, sondern als ein selbstständiges chemisches Individuum betrachtet werden mufs. Da das Gleiche für die 7-Methyl- und 9-Methylharnsäure gilt, so ist die Zahl der Monomethylharnsäuren, welche sämmtlich das Alkyl an Stickstoff gebunden enthalten, auf fünf angewachsen, während in der Harnsäure nur vier substituirbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Die Existenz von diesen fünf Isomeren ist structurchemisch nicht mehr zu erklären. *Min.*

Ernst Edw. Sundwik. Xanthinstoffe aus Harnsäure. [II. Mittheilung] [3]). — In der ersten Mittheilung [4]) hat Verfasser mit grofser Wahrscheinlichkeit darthun können, dafs durch Reduction von Harnsäure Xanthin und Hypoxanthin entstehen. Aus den jetzt mitgetheilten Analysen von Hypoxanthinsilberoxyd geht unzweifelhaft hervor, dafs durch die Reduction von Harnsäure mit Chloroform und Natriumhydroxyd sich anfangs *Xanthin*, danach *Hypoxanthin* bildet. Diese Stoffe spalten sich später in

---

[1]) Ann. Chem. 298, 181; JB. f. 1897, S. 1646. — [2]) Ber. 30, 3090 JB. f. 1897, S. 1647. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 131—132. — [4]) Daselbst 23, 496; JB. f. 1897, S. 1633.

Kohlendioxyd, Ammoniak und wahrscheinlich Cyanamid und dessen Umwandlungsproducte. *Min.*

M. Krüger und G. Salomon. Die Alloxurbasen des Harns[1]). — Trotz der zahlreichen Untersuchungen über die *Alloxurbasen* des Harns ist die Kenntnifs derselben noch eine lückenhafte, und vor Allem ist über die Mengenverhältnisse der einzelnen Basen nichts bekannt. Mit Hülfe des Neubauer'schen Verfahrens, Umkrystallisiren der Silberverbindungen der Basen aus Salpetersäure, wurden die Oxalurbasen in zwei Gruppen, in die leichter lösliche Xanthinfraction und die schwerer lösliche Hypoxanthinfraction, getrennt. Die erstgenannte wurde aus der salpetersauren Lösung durch Ammoniak ausgefällt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber wurden durch Eindampfen zwei Niederschläge erhalten, von denen sich der erste als fast reines Heteroxanthin, der zweite als ein Gemenge von Xanthin, Heteroxanthin und dem bisher unbekannten *1-Methylxanthin* erwies. In der Mutterlauge blieb Paraxanthin zurück. Durch Natronlauge wurde aus dem Gemenge das Heteroxanthin und durch Salpetersäure das Xanthin ausgefällt, während das gelöst gebliebene 1-Methylxanthin durch Neutralisation mit Soda ausgeschieden werden konnte. Die Trennung der Basen der Hypoxanthinfraction wurde durch Behandlung ihrer salzsauren Salze mit Wasser erzielt. In Folge der leichten Dissociirbarkeit ihrer Hydrochloride blieben hierbei Xanthin, Heteroxanthin und 1-Methylxanthin ungelöst zurück, die übrigen Basen gingen in Lösung. Aus derselben schied Ammoniak das Epiguanin aus, aus der von Ammoniak befreiten Lösung konnte das Adenin mit Pikrinsäure und endlich, nach Entfernung dieser, das Hypoxanthin mit Salpetersäure gefällt werden. Nach diesem Verfahren wurden aus 10 000 Litern Harn isolirt: 10,12 g Xanthin, 22,35 g Heteroxanthin, 31,32 g 1-Methylxanthin, 15,32 g Paraxanthin, 8,51 g Hypoxanthin, 3,54 g Adenin und 3,4 g Epiguanin. Die Homologen des Xanthins, welche nach den bisherigen Erfahrungen nur in untergeordneter Menge vorkommen sollten, machen also die Hauptmenge der Basen aus. Verfasser knüpft hier einige physiologische Erörterungen an und kommt zu dem Schlufs, dafs die methylirten Xanthine des Harns ihre Quelle im Caffeïn- und Theobromingehalt der Genufsmittel haben. *Ht.*

M. Krüger und G. Salomon. Die Alloxurbasen des Harns. [I. Mittheilung][2]). — In der *Xanthinfraction*[3]) der Alloxurbasen

[1]) Berl. Akad. Ber. 1898, S. 44—49. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 24 364—394. — [3]) Daselbst 21, 169; JB. f. 1897, S. 1617.

aus Harn haben die Verfasser folgende Basen gefunden: Xanthin, Heteroxanthin (7-Methylxanthin), 1-Methylxanthin und Paraxanthin. Die Trennung des Paraxanthins von Xanthin und seinen Homologen erfolgt durch Extrahiren mit Wasser, in welchem es im Gegensatz zu diesen leicht löslich ist. Heteroxanthin wird mittelst seiner in Natronlauge schwer löslichen Natriumverbindung isolirt. Eine zweckmäfsige Trennungsmethode des Xanthins vom 1-Methylxanthin fehlt zur Zeit noch. In der *Hypoxanthinfraction* waren vorhanden: Xanthin, 1-Methylxanthin, Adenin, Hypoxanthin und Epiguanin. Die Trennung erfolgte mittelst der Bleiverbindungen; Xanthin und 1-Methylxanthin werden durch basisches Bleiacetat, 1-Methylxanthin, Hypoxanthin und geringe Mengen von Adenin durch Bleiacetat + Ammoniak gefällt; Epiguanin und Adenin werden nicht durch Bleilösungen, wohl aber durch ammoniakalische Silberlösung gefällt. Die Natriumverbindung des *Heteroxanthins*, $C_6H_5O_2N_4$, krystallisirt nicht, wie Bondzynski und Gottlieb[1]) angeben, mit 4, sondern mit 5 Mol. Krystallwasser. Für das Heteroxanthin ist auch die aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 krystallisirende Silbernitratverbindung charakteristisch, welche als schweres, aus kleinen, rhombischen Blättchen und Prismen bestehendes Krystallpulver ausfällt. Das *Xanthinsilbernitrat* ist in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 schwerer löslich als die entsprechende Verbindung des Heteroxanthins und krystallisirt in lichtbrechenden, kugeligen Aggregaten mikroskopischer Nadeln. Das Chloroplatinat des *Paraxanthins*, $(C_7H_8O_2N_4)_2 . H_2PtCl_6 + H_2O$, scheidet sich in orangefarbenen Krystallen aus, welche nach der Untersuchung von Arzruni dem asymmetrischen System angehören. In der Xanthinfraction der aus 10000 Litern Harn stammenden Alloxurbasen waren enthalten: 18,86 g Heteroxanthin, 13,80 g Paraxanthin, 5,14 g Methylxanthin und 3,88 g Xanthin. Das auch aus der Hypoxanthinfraction isolirte, neue *1-Methylxanthin*, $C_6H_6O_2N_4$, wird aus Wasser als farbloses Krystallpulver erhalten, welches aus mikroskopischen Rosetten besteht. Es ist in 15 proc. Natronlauge leicht löslich; aus der eingeengten Lösung scheiden sich glasglänzende Prismen der Natriumverbindung aus. Das 1-Methylxanthin ist in kaltem Wasser schwer, jedoch leichter löslich als das Xanthin, leicht löslich in Ammoniak, Natronlauge, verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Chlorhydrat bildet glasglänzende, rhombische Blättchen und Säulen, das Nitrat lange vierseitige Prismen, das Goldsalz

---

[1]) Ber. 28, 1113; JB. f. 1895, S. 1457.

rhombische Säulen, das Chloroplatinat Nadeln oder Prismen. Die Salze des 1-Methylxanthins werden durch Wasser leicht dissociirt. Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) zur Trockne eingedampft, hinterläfst das 1-Methylxanthin einen gelben Rückstand, der beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure und Kaliumchlorat auf dem Wasserbade sich in einer Ammoniakatmosphäre intensiv purpurroth färbt; giebt man nach dem Erkalten ein paar Tropfen Wasser hinzu, so tritt eine blauviolette Farbe auf, welche beim Erwärmen verschwindet. Die aus Salpetersäure krystallisirende Silbernitratverbindung des 1-Methylxanthins erscheint, wie die entsprechende Verbindung des Xanthins, unter dem Mikroskope in zu Rosetten vereinigten, feinen Nädelchen. Da das neue Methylxanthin von dem Heteroxanthin (7-Methylxanthin) und dem von E. Fischer (Privatmittheilung) aus der 3-Methylharnsäure erhaltenen 3-Methylxanthin verschieden ist, so bleibt für den neuen Körper nur die Formel des 1-Methylxanthins übrig. — Das Hypoxanthinchlorhydrat, $C_5H_4ON_4 . HCl . H_2O$, krystallisirt in vierseitigen Prismen. *Min.*

Martin Krüger und Georg Salomon. Die Alloxurbasen des Harns. [II. Mittheilung][1]). — In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Alloxurbasen des Harns theilen die Verfasser zunächst eine Methode zur Trennung der fünf in der Hypoxanthinfraction gefundenen Basen: *Xanthin*, *1-Methylxanthin*, *Epiguanin*, *Adenin* und *Hypoxanthin* mit. Durch Behandeln der salzsauren Salze mit Wasser wurde die Hauptmenge des Xanthins und seiner Homologen von den übrigen Basen entfernt. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak schwach übersättigt, wobei das in Ammoniak sehr schwer lösliche Epiguanin sich in glänzenden Prismen ausschied. Nach Entfernung des Epiguanins wurde die Lösung zur Vertreibung des Ammoniaks auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Pikrinsäure zur Fällung des Adenins versetzt. Aus dem Filtrat vom pikrinsauren Adenin wurde das Hypoxanthin als schwer lösliches Nitrat isolirt. Die Trennung des 1-Methylxanthins vom Xanthin gelingt durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, in welcher 1-Methylxanthin leicht, Xanthin dagegen schwer löslich ist. In den zur vorliegenden Untersuchung angewendeten 1475 g der Hypoxanthinfraction waren enthalten: Xanthin 4,20 g, Heteroxanthin 2,35 g, 1-Methylxanthin 17,63 g, Paraxanthin 1,02 g, Hypoxanthin 5,73 g, Adenin 2,385 g, Epiguanin

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 350—380; Erste Mittheilung: Zeitschr. physiol. Chem. 24, 364; vgl. vorstehendes Referat.

2,29 g. Aus den 10000 Litern Harn sind in Summa erhalten worden: Xanthin 10,11 g, Heteroxanthin 22,345 g, 1-Methylxanthin 31,285 g, Paraxanthin 15,31 g, Hypoxanthin 8,50 g, Adenin 3,54 g, Epiguanin 3,40 g. — Durch Einführung einer Methylgruppe in das 1-Methylxanthin entsteht wahrscheinlich Theophyllin, bei vollständiger Methylirung erhält man Caffeïn. Beim Erwärmen von 1-Methylxanthin mit der sechsfachen Menge Brom auf 110° entsteht das *Brom-1-methylxanthin*, $C_6H_5O_2N_4Br$, welches beim Eingiefsen seiner heifsen alkalischen Lösung in siedende concentrirte Salzsäure sich als schweres, aus Pyramiden bestehendes Pulver ausscheidet. Es besitzt keine basischen Eigenschaften, ist bis 295° beständig, löst sich schwer in Wasser, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, leicht in Alkalien und Ammoniak und giebt ein in sechsseitigen Blättchen krystallisirendes Natriumsalz. Es gelang nicht, durch Behandeln des Bromderivates mit Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge die 1-Methylharnsäure zu erhalten. — Bei ihrer Untersuchung haben die Verfasser sämmtliche im Harn von Menschen vorkommenden Alloxurbasen mit Ausnahme des Guanins, Carnins und Episarkins gefunden. Möglicherweise ist Episarkin mit Epiguanin identisch. Bei Anwendung des Neubauer'schen Verfahrens zur Trennung der Alloxurbasen wird Carnin durch die Wirkung der Salpetersäure zu Hypoxanthin oxydirt und Guanin durch die dabei auftretende salpetrige Säure in Xanthin verwandelt. Verfasser erklären die Methode von Neubauer als unbrauchbar, weil sie zu falschen Resultaten führt und zur Zerlegung in eine Xanthin- und Hypoxanthinfraction nicht geeignet ist. Entgegen der Annahme von Neubauer sind auch die Silbernitratdoppelsalze des Heteroxanthins, des 1-Methylxanthins und des Xanthins in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 schwer löslich. Die Verfasser theilen eine zusammenhängende Beschreibung der neuen Methode zur Trennung der Alloxurbasen des Harns mit, welche auf dem Eindampfen der salzsauren Lösung der vereinigten Basen und Extraction des Rückstandes mit Wasser beruht. Bei dieser Methode ist eine Zerstörung und Umwandlung einzelner Basen ausgeschlossen; mit ihrer Hülfe wird daher auch der Nachweis des Guanins und Carnins gelingen. Die Körper der Xanthinfraction bleiben mit Ausnahme des leicht löslichen Paraxanthins im Rückstande, während die Basen der Hypoxanthinfraction in Lösung gehen. Die Methode erlaubt ferner eine annähernd quantitative Bestimmung der Basen, da diese in Form schwer löslicher Salze isolirt werden. — Es ist nach den Verfassern sehr wahrscheinlich, dafs die methylirten Xanthine

des Harns (Paraxanthin, Heteroxanthin und 1-Methylxanthin), welche die Hauptmenge der Alloxurbasen ausmachen, ihren Ursprung in dem Gehalte der Genuſsmittel (eventuell Nahrungsmittel) an Caffeïn, Theobromin und Theophyllin haben. *Min.*

Martin Krüger und Georg Salomon. Epiguanin[1]). — Dem *Epiguanin* wurde früher irrthümlich die Formel $C_{10}H_{13}O_2N_9$ zuertheilt. Aus den neueren Analysen der Verfasser geht hervor, daſs das Epiguanin die Zusammensetzung eines Methylguanins $C_6H_7ON_5$ hat. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird Epiguanin in Heteroxanthin (7-Methylxanthin) übergeführt. Das pikrinsaure Epiguanin und das Pikrat des 7-Methylguanins zeigen vollkommen gleiche Eigenschaften; Epiguanin ist demnach mit *7-Methylguanin* identisch. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von alkylirten Xanthinen aus 3,7-Dimethylharnsäure. [D. R.-P. Nr. 99122][2]). — Die 3,7-Dimethylharnsäure (δ-Dimethylharnsäure) geht bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid leicht und glatt in *Chlortheobromin* über. Aus letzterem Körper erhält man leicht höhere alkylirte Producte und durch Reduction Theobromin. Läſst man auf die 3,7-Dimethylharnsäure ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid einwirken, so entsteht kein Xanthinderivat, sondern das Halogen tritt ausschlieſslich in den Alloxankern des Purinmoleküls unter Bildung von *3,7-Dimethyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin*. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von alkylirten Xanthinen aus Monoalkylharnsäuren. [D. R.-P. Nr. 99123][3]). — Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Monoalkylharnsäuren, bei welchen das Stickstoffatom (9) nicht alkylirt ist, entstehen die entsprechenden Chlorxanthine. Aus der 3-Methylharnsäure (α-Monomethylharnsäure) erhält man nach diesem auch in Patent Nr. 99122[4]) beschriebenen Verfahren das 3-Methylchlorxanthin, aus der 7-Methylharnsäure das 7-Methylchlorxanthin oder Chlorheteroxanthin. Die so erhaltenen *Methylchlorxanthine* lassen sich leicht in höher alkylirte Producte und durch Reduction in die chlorfreien Basen überführen. Da ferner die 3-Methylharnsäure leicht aus Harnsäure gewonnen werden kann, so ist durch vorliegendes

---

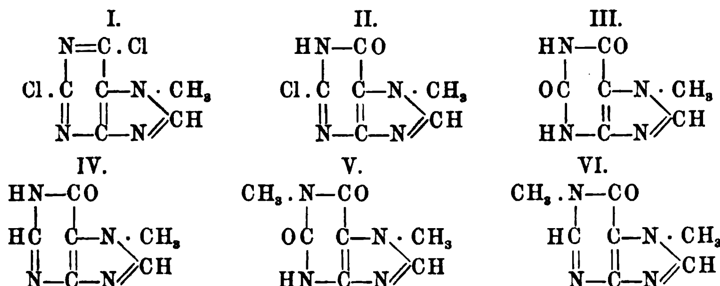
[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 389—394. — [2]) Patentbl. 19, 706. — [3]) Patentbl. 19, 707. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat.

Verfahren die technische Darstellung des Theobromins und Caffeïns aus Harnsäure leicht ermöglicht. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von (6)-Oxypurin (Hypoxanthin) und dessen Alkylderivaten. [D. R.-P. Nr. 98199, Zusatz zum Patente Nr. 97673][1]). — Läfst man auf Trichlorpurin wässeriges Alkali einwirken, so wird das Chloratom (6) durch die Hydroxylgruppe ersetzt, unter Bildung von *6-Oxy-2,8-dichlorpurin*, welches dann nach dem Verfahren des Patentes Nr. 97673 weiter verarbeitet wird. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Heteroxanthin. [D. R.-P. Nr. 98638, Zusatz zum Patente Nr. 96925][2]). — Erhitzt man 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit Salzsäure, so entsteht direct *Heteroxanthin* unter Austausch der beiden Chloratome gegen Hydroxyl. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Heteroxanthin, Paraxanthin und methylirten Hypoxanthinen aus Theobromin. [D. R.-P. Nr. 96925][3]). — Aus dem Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) entsteht durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid des 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (I), welches durch weiteres Behandeln mit verdünntem Alkali das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin (II) liefert. Letzteres geht beim Erhitzen mit Salzsäure in *Heteroxanthin* (7-Methylxanthin) (III), bei der Reduction in *7-Methylhypoxanthin* (IV) über. Wird das Product vor dem Erhitzen mit Salzsäure, bezw. vor der Reduction methylirt, so erhält man *Paraxanthin* (1,7-Dimethylxanthin) (V), bezw. *1,7-Dimethylhypoxanthin* (VI). Letztere Verbindung entsteht auch durch Methylirung des 7-Methylhypoxanthins.



Das neu dargestellte 7-Methylhypoxanthin schmilzt gegen 353° und ist in Wasser sehr leicht löslich. *Min.*

---

[1]) Patentbl. 19, 517. — [2]) Daselbst, S. 624. — [3]) Daselbst, S. 340.

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Theobromin. [D. R.-P. Nr. 97577] [1]. — Das aus 3,7-Dimethyl-6-chlor-2,8-dioxypurin durch Erhitzen mit Ammoniak nach dem Patent Nr. 96926 erhältliche 3,7-Dimethyl-6-amino-2,8-dioxypurin liefert beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid das 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin, welches durch Reduction in das 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin übergeht. Aus letzterer Verbindung erhält man bei der Behandlung mit salpetriger Säure *Theobromin*. *Min.*

Brissemoret. Ueber die Löslichkeit des Theobromins in wässerigen Lösungen der alkalisch reagirenden Salze [2]. — Die Schwerlöslichkeit des Theobromins in gewöhnlichen Solventien erschwert seine Anwendung. Seine Lösungen in Alkalien und Kalkwasser sind entweder allzu kaustisch oder werden durch die Kohlensäure der Luft allzu leicht zersetzt. Verfasser hat deswegen das Verhalten des Theobromins zu alkalisch reagirenden Salzen untersucht. Natriumcarbonat, Dinatriumphosphat und Borax lösen es nicht auf. Dagegen wird es von Natriumsilicat- und Trinatriumphosphatlösungen aufgenommen. 14,8 g des letztgenannten Salzes in 80 ccm Wasser löst bei 15° 3,5 g Theobromin, d. h. ungefähr 1 Mol. Theobromin auf 2 Mol. des Phosphates. Es liegt indessen keine Verbindung des Salzes mit Theobromin vor, sondern die Lösung ist von der hydrolytischen Dissociation des Phosphates durch Wasser, wobei Natriumhydroxyd frei wird, bedingt. Die Löslichkeit nimmt nämlich mit der Verdünnung zu. Die Lösungen sind, besonders bei einem geringen Ueberschufs des Phosphats, beständiger gegen Kohlensäure als die in Alkalien und Kalkwasser und wirken nicht ätzend auf die Schleimhäute. *Ht.*

Maurice Francois. Versuche mit Theobromin [3]. — Um die Identität des Theobromins festzustellen, können folgende Reactionen dienen: 1. 0,1 g des Präparates wird in einer Mischung von 1 ccm Salpetersäure und 2 ccm Wasser gelöst und 10 ccm einer 10 proc. Silbernitratlösung zugefügt. Die zunächst entstehende Trübung verschwindet beim Erwärmen, und beim Erkalten füllt sich die Lösung mit Krystallnadeln. — 2. 0,1 g wird in einem Gemisch aus 1 ccm Salzsäure und 2 ccm Wasser gelöst und 10 ccm Bromwasser zugesetzt. Nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Kochen wird die Lösung zum ursprünglichen Volumen ge-

---

[1]) Patentbl. 19, 421. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 176—178. — [3]) Daselbst, S. 521—523.

bracht. In 2 ccm derselben erzeugen ein Tropfen 5 proc. Ferrosulfatlösung und zwei bis drei Tropfen Ammoniak eine indigblaue Färbung. Diese Reaction zeigt auch Caffeïn. — 3. In einer Lösung, wie die vorgenannte, erzeugen 10 ccm einer $^1/_{10}$-normalen Jodlösung einen schwarzen Niederschlag, der beim Erwärmen mit Jodkaliumlösung in Lösung geht, aus der beim Erkalten das Tetrajodtheobromin von Jörgensen in grünlich schwarzen Nadeln sich ausscheidet. Der Schmelzpunkt des Theobromins (338 bis 340°) läfst sich nicht scharf bestimmen. In Bezug auf die Löslichkeit ist zu bemerken, dafs 10 ccm Alkohol von 95 Proc. bei 21° 0,0045 g Theobromin auflösen, während von Caffeïn unter gleichen Umständen 0,0930 g in Lösung gehen. Auch andere organische Beimengungen, wie Alkaloide und Glycoside, verrathen sich durch eine gröfsere Löslichkeit in Alkohol. *Ht.*

H. Clemm. Ueber ein neues Oxydationsproduct des Theobromins [1]). — Durch Oxydation der β-(7,9)-Dimethylharnsäure mittelst Salzsäure und chlorsauren Kalis entsteht bekanntlich die Oxy-β-dimethylharnsäure, welche ein Derivat der Mesoxalsäure ist. Ein Isomeres dieses Körpers, die *Oxy-3,7-dimethylharnsäure*, $C_7H_{10}O_5N_4$, hat Verfasser als Nebenproduct bei der Darstellung des Methylalloxans durch Oxydation des Theobromins mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten. Der neue Körper wird durch Umkrystallisiren aus etwa 12 Thln. heifsen Wassers gereinigt, schmilzt unter Zersetzung bei 201 bis 203°, ist in Alkohol und Chloroform auch in der Hitze schwer löslich, in heifsem Eisessig leicht löslich. Er ist in Alkalien und Barytwasser beim Erwärmen leicht löslich, in concentrirter Salzsäure schwer löslich, wird durch concentrirte Salpetersäure beim Erwärmen zersetzt, giebt aber beim Verdampfen keine Murexidreaction. Bei der Spaltung der Säure mit Baryt entstehen Mesoxalsäure und Methylharnstoff. Durch längeres Kochen mit Wasser geht die Oxy-3,7-dimethylharnsäure in *Isooxy-3,7-dimethylharnsäure*, $C_7H_{10}O_5N_4$, über. Die Isoverbindung scheidet sich in derben, monoklinen Krystallen vom Schmelzp. 201 bis 203° ab und ist in Wasser viel leichter löslich als die isomere Säure; in Alkohol und Chloroform ist sie auch in der Hitze schwer löslich, in Eisessig, Alkalien und warmen Mineralsäuren leicht löslich. Die Spaltung mit Baryt ergiebt ebenfalls Methylharnstoff und Mesoxalsäure. Von Jodwasserstoffsäure werden die Oxy-3,7- und die Iso-oxy-3,7-dimethylharnsäure, ebenso wie die Oxy-7,9-dimethylharnsäure unter Ab-

[1]) Ber. 31, 1450—1453.

scheidung von Jod in leicht lösliche, schön krystallisirende Producte verwandelt. *Min.*

Heinrich Brunner. Ueber die Homologen des Theobromins [1]. — Die Differenzen zwischen den Angaben des Verfassers und denjenigen van der Sloten [2]) erklären sich dadurch, dafs zwei Arten von Homologen des Theobromins existiren. Die eine Art, die eigentlichen Homologen des Theobromins, krystallisirt schwer und schmilzt über 270°; die andere Art, Homologe des Caffeïns, umfafst niedriger schmelzende, in langen Nadeln krystallisirende Derivate. Aus Theobrominsilber kann man beide Reihen von Verbindungen erhalten. Verfasser hat mit Jodmethyl nur das Caffeïn erhalten; mit Jodäthyl entstehen zwei Isomere vom Schmelzp. über 270° und Schmelzp. etwa 165°. Das höher schmelzende Product entspricht dem von Philips [3]) beschriebenen; der Körper vom Schmelzp. 165° ist mit dem von van der Sloten gewonnenen identisch. Mit Propyljodid erhält man, wie es scheint, nur die mikrokrystallinische Modification mit hohem Schmelzpunkt. *Min.*

H. Pommerehne. Ueber Pseudotheobromin und die damit isomeren Verbindungen, das Theobromin, Theophyllin und Paraxanthin [4]). — Verfasser hat seine Untersuchungen [5]) über die Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsilber fortgesetzt. Das zur Darstellung des Xanthins benutzte Guanin wurde aus der Silbersubstanz des Weifsfisches (Alburnus lucidus) nach der Methode von A. Bethe [6]) isolirt und durch salpetrige Säure nach der Methode von E. Fischer [7]) in Xanthin übergeführt. Wird das durch Fällung mit Silbernitrat erhaltene Xanthinsilber mit Jodmethyl im Rohr zunächst im Dampfbade und dann auf 130 bis 140° erhitzt, so entsteht ein Gemenge von Xanthin, Theobromin und Pseudotheobromin. Das freie *Pseudotheobromin*, $C_7H_8O_2N_4$, bildet einen weifsen, mikrokrystallinischen Niederschlag, schmilzt bei 280° noch nicht und sublimirt bei stärkerem Erhitzen. Von dem isomeren Theobromin unterscheidet es sich durch seine geringe Löslichkeit in Chloroform und seine gröfsere Löslichkeit in Wasser. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Das salzsaure Pseudotheobromin, $C_7H_8O_2N_4 . HCl + H_2O$, scheidet sich in kleinen,

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 303—304; Ref. Chem. Centr. 69, II, 474; vgl. auch Brunner u. Leins, Ber. 30, 2587; JB. f. 1897, S. 1685. — [2]) Apoth.-Zeitg. 12, 5; JB. f. 1897, S. 1682 ff. — [3]) Ber. 9, 1308. — [4]) Arch. Pharm. 236, 105—122. — [5]) Daselbst 234, 367; JB. f. 1896, S. 927. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 472; JB. f. 1895, S. 1465. — [7]) Ann. Chem. 215, 309; JB. f. 1882, S. 1088.

weifsen, kugelartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Gebilden ab und spaltet bei 100°, zum Unterschiede von den Hydrochloriden des Theobromins, Theophyllins und Paraxanthins, keine Salzsäure ab. Die Umwandlung des Pseudotheobromins in Caffeïn durch weitere Methylirung zeigt, dafs das Pseudotheobromin ein Dimethylxanthin ist. Der Umstand, dafs durch Methylirung des Xanthins verschiedene Dimethylxanthine entstehen, zeigt, dafs bei der Ueberführung des Xanthins in Xanthinsilber nicht immer dieselben beiden Wasserstoffatome durch Silber ersetzt werden. — Das aus Theelaugen in geringer Menge gewonnene *Theophyllin* zeigte die von Kossel[1]) angegebenen Eigenschaften und lieferte folgende Salze: $C_7H_8O_2N_4 . HCl + H_2O$, harte, tafelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle; $C_7H_8O_2N_4 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, citronengelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, schmilzt bei 285° noch nicht; $(C_7H_8O_2N_4 . HCl)_2PtCl_4$, kleine, in Wasser leicht lösliche Täfelchen. — Verfasser stellte auch einige Salze des *Paraxanthins* dar. Den Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Base fand er bei 289°. *Salze*: $C_7H_8O_2N_4 . HCl + H_2O$, durchsichtige, rhombische, in Wasser leicht lösliche Tafeln; $C_7H_8O_2N_4 . HCl . AuCl_3 + {}^1/_2 H_2O$, orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, Schmelzp. 227 bis 228°, wasserfrei; $(C_7H_8O_2N_4 . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, kleine, röthlich gelbe Nadeln, schmilzt bei 290° noch nicht. *Min.*

Aba von Sztankay. Ueber das Diuretin und dessen chemische Structur[2]). — Das *Diuretin* ist ein lösliches Derivat des Theobromins und soll eine molekulare Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumsalicylat sein. Verfasser untersuchte dieses Product näher und fand: 1. dafs das Diuretin einheitlich ist, da es als solches mittelst concentrirten Alkohols abscheidbar ist; 2. dafs das Diuretin eine doppelte Molekularverbindung von der Formel $(C_7H_8O_2N_4 . NaOH)(C_6H_4COONaOH)$ darstellt. *Min.*

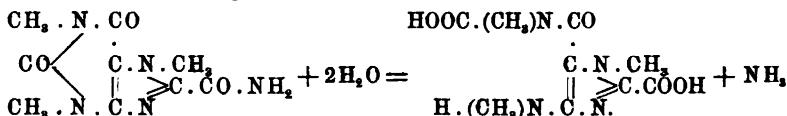
P. Onfroy. Untersuchung der Chokolade auf Leim[3]). — Ein Zusatz von Leim zur Chokolade ermöglicht die Aufnahme einer beträchtlichen Wassermenge, ohne das Aussehen der Chokolade wesentlich zu ändern. Zur Prüfung auf Leim werden 5 g gepulverter Chokolade mit 50 g siedenden Wassers übergossen, dann werden 5 ccm 10 proc. Bleiacetatlösung zugesetzt. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen gesättigter wässeriger Pikrinsäure-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 302. — [2]) Pharm. Post 31, 189—190; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1281—1282. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 7—9.

lösung geprüft; bei Anwesenheit von Leim entsteht ein flockiger Niederschlag. *Ld.*

Alfred Einhorn und Eduard Baumeister. Ueber einige Derivate des Caffeïns [1]). — Durch Erhitzen von Caffeïncarbonsäureamid mit 11 proc. Natronlauge zum Sieden entsteht das Natriumsalz der *Caffeïdindicarbonsäure*, $C_9H_{12}O_6N_4 + H_2O$, nach der Gleichung:



Die freie Säure bildet einen weifsen, feinkrystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist und bei 141° unter Gasentwickelung schmilzt. Das Natriumsalz, $C_9H_{10}O_5N_4Na_2 + 3H_2O$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen, weifsen, prismatischen Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich; das Silbersalz, $C_9H_{10}O_5N_4Ag_2$, ist ein gelatinöser, weifser, amorpher Niederschlag. Durch Kochen der Säure mit Wasser bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure Caffeïdin. — Chlorcaffeïn reagirt beim Erhitzen auf 130 bis 180° im Rohr in Spritlösung mit secundären Basen. *Piperidylcaffeïn*, $C_8H_9O_2N_4 . C_5H_{10}N$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 142° und ist selbst in heifsem Wasser unlöslich. *Diäthylaminocaffeïn*, $C_8H_9O_2N_4 . C_4H_{10}N$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen Prismen vom Schmelzp. 109°. *Dipropylaminocaffeïn*, $C_8H_9O_2N_4 . C_6H_{14}N$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 95°. *Diamylaminocaffeïn*, $C_8H_9O_2N_4 . C_{10}H_{22}N$, (kleine Nadeln aus Alkohol), schmilzt bei 99,5°. *Dibenzylaminocaffeïn*, $C_8H_9O_2N_4 . C_{14}H_{14}N$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 162°. *Benzylaminocaffeïn*, $C_8H_9O_2N_4 . C_7H_8N$, bildet sich durch Erhitzen von Benzylamin (5 g) mit Chlorcaffeïn (5 g) und Sprit (25 g) im Rohr auf 180°. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 231°. Diese Caffeïnderivate lösen sich in Salzsäure und fallen auf Zusatz von Wasser wieder aus. *Mn.*

Henry A. Torrey. Zur Kenntnifs des Allocaffeïns [2]). — Das aus der Tetramethylharnsäure durch Behandlung mit Chlor in wässeriger Lösung dargestellte *Allocaffeïn* [3]) verliert schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und verwandelt sich in eine Ver-

[1]) Ber. 31, 1138—1141. — [2]) Daselbst, S. 2159—2162. — [3]) Ann. Chem. 215, 275; Ber. 30, 3011; JB. f. 1897, S. 1687.

bindung $C_7H_{11}O_4N_3$ nach der Gleichung: $C_8H_9O_6N_3 + H_2O = C_7H_{11}O_4N_3 + CO_2$. Die neue, „*Allocaffursäure*“ genannte Verbindung krystallisirt aus kochendem Essigester in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 158°, die sich beim Stehen mit der Mutterlauge in compacte, flächenreiche Formen vom Schmelzp. 164 bis 165° verwandeln; letztere gehen beim erneuten Umkrystallisiren aus Essigester wieder in die Nädelchen über. Beide Formen haben dieselbe Zusammensetzung. Die Allocaffursäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich, hat einen schwach süfsen Geschmack und giebt weder die Murexidreaction, noch reducirt sie die ammoniakalische Silberlösung. Die Allocaffursäure ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Methylamin und Dimethylharnstoff, denn sie wird durch Kochen mit überschüssigem Barythydrat in diese drei Körper zerlegt. Beim Erwärmen mit Barythydrat auf 40° entsteht das unlösliche Baryumsalz einer Säure, welche zwar in freiem Zustande nicht analysirt werden konnte, die aber nach der Zusammensetzung ihrer Phenylhydrazinverbindung als das *Monomethylamid der Mesoxalsäure*, $CO_2H.CO.CO.NH.CH_3$ oder $CO_2H.C(N.CH_3).CO_2H$, zu betrachten ist. Die *Phenylhydrazinverbindung*, $CO_2H.C(N.NH.C_6H_5).CO.NH.CH_3$ oder $CO_2H.C(N.CH_3).CO.N_2H_2.C_6H_5$, bildet feine, gelbliche Nädelchen, schmilzt unter Zersetzung gegen 158°, ist in Wasser unlöslich und giebt, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Eisenchlorid eine starke, rothviolette Färbung. Beim Erhitzen der Phenylhydrazinverbindung mit 30 proc. Natronlauge auf 100° entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein *Körper*, $C_9H_{11}ON_3$, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 205 bis 209° schmilzt, in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol und Wasser schwer löslich ist. *Min.*

E. F. Ladd. Ueber die Caffeïnbestimmungsmethoden [1]. — Verfasser hat die Methoden von Vite, Gomberg, Peligot und Grosschoff einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Die besten Resultate wurden mit der Gomberg'schen Methode erzielt. Da sie auch sehr einfach ist, scheint sie, beim schnellen Ausführen von Caffeïnbestimmungen die anwendbarste zu sein. *Ht.*

Heinrich Brunner und Heinrich Leins. Ueber die Trennung und quantitative Bestimmung des Caffeïns und Theobromins [2]. — Bei Anwendung der von verschiedenen Forschern

[1] Amer. Chem. J. 20, 866—869. — [2] Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 301—303; Ref. Chem. Centr. 69, II, 512—513.

angegebenen Methoden, aus der Kolanufs die beiden Alkaloide zu extrahiren, haben Verfasser abweichende Resultate erhalten. Sie schlagen deshalb ein neues Verfahren zur Trennung und Bestimmung der Alkaloide vor, welches, wie die analytischen Belege zeigen, zu genauen Resultaten führt. Die Drogue wird mit Wasser gekocht, mit frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt, der Niederschlag mit Wasser ausgezogen und das Blei aus der concentrirten Lösung mit Kohlendioxyd gefällt. Das Filtrat wird mit Quarzsand zersetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Das so erhaltene aschefreie Product wird in heifsem Wasser gelöst und mit Silbernitrat und Ammoniak versetzt. Um den Niederschlag wieder zu lösen, erwärmt man bis zur völligen Beseitigung des Ammoniaks, läfst auf 30° erkalten, filtrirt, wäscht das gefällte Theobrominsilber aus und wägt es nach dem Trocknen bei 100°. Der *Theobromingehalt* wird aus der Formel $C_7H_7O_2N_4Ag$ berechnet. Das vom Theobrominsilberniederschlag erhaltene, mit Kochsalz versetzte Filtrat wird filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das aus dem Rückstand mittelst Aether extrahirte *Caffeïn* wird bei 100° getrocknet und gewogen. *Min.*

Hermann Jaeckle. Studien über die Producte der Kaffeeröstung, ein Beitrag zur Kenntnifs des sogenannten Kaffeearomas [Caffeol][1]). — Unter vielfacher Bezugnahme auf die Arbeit von O. Bernheimer[2]) werden in der Abhandlung die Ergebnisse einer Untersuchung von *Kaffeeröstcondensat* beschrieben. Dieses Condensat war den Dampfabzugsröhren der im Grofsbetriebe verwendeten Röstkessel entnommen worden. Es stellte eine wässerige, braungelbe Flüssigkeit dar, von aromatischem Kaffeegeruch und bitterlichem und saurem Geschmack, das ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erhitzen reducirte, sauer reagirte und, mit Kalilauge versetzt, einen Amin-, später einen Pyridingeruch zeigte. 35 Liter dieses Condensats wurden mit Aether extrahirt; durch Behandeln des Aetherauszuges mit Natriumcarbonat wurden zunächst die Säuren entfernt; der Aether wurde dann abdestillirt. Der bei der Ausschüttelung zur Verwendung gelangte und vorher schon abdestillirte Gesammtäther zeigte eine gelbliche Farbe und einen auffallenden Geruch. Durch fractionirte Destillation konnte daraus eine Flüssigkeit gewonnen

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 457—472. — [2]) Monatsh. Chem. 1, 456; JB. f. 1880, S. 1069 f.

werden, die sehr wahrscheinlich Furfuran ist, ferner Aceton, letzteres nur in sehr geringer Menge. Der Rückstand von der von Säuren befreiten Aetherausschüttelung stellte ein dunkelbraunes Oel von kaffeeähnlichem, aber etwas fremdartigem Geruch dar. In ihm wollte Bernheimer neben Hydrochinon den von ihm als „Caffeol“ bezeichneten und als ein methylirtes Saligenin angesprochenen Körper gefunden haben. Diese Angaben konnten nicht bestätigt werden; als phenolartiger Körper wurde Resorcin in sehr kleinen Mengen und daneben reichlicher Furfurol gefunden. Andere Stoffe waren nicht darin nachzuweisen. Der Umstand, dafs die bei der Destillation des Oeles übergehenden letzten Theile des Furfurols einen Geruch zeigen, der dem des gebrannten Kaffees sehr ähnlich ist, trotzdem es sich nach der Untersuchung um reines Furfurol handelt, wird durch die Annahme erklärt, dafs es sich vielleicht um Polymerisirungsvorgänge handelt. — Das mit Aether ausgeschüttelte Röstcondensat wurde stark eingeengt. Beim Filtriren hinterblieb eine harzige, nicht näher zu charakterisirende Huminsubstanz. Im Filtrat konnte Caffeïn in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden. Nachdem dieses abgeschieden war, wurde überschüssige Natronlauge zu der Flüssigkeit gegeben und das Ganze zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit einem Dampfstrom der Destillation unterworfen; die in beiden Fällen entweichenden Dämpfe wurden in Salzsäure aufgefangen. Die leicht flüchtigen, durch blofses Erwärmen übergehenden Basen bestanden aus Ammoniak und Trimethylamin; von primären oder secundären Aminbasen fanden sich nur Spuren. In dem erst mit Wasserdampf flüchtigen Theil konnte Pyridin nachgewiesen werden, aufserdem dürften aber noch andere Pyridinbasen vorhanden sein. — Dem ätherischen Auszug des Röstcondensats waren zu Anfang durch wässerige Sodalösung die Säuren entzogen worden. Diese Natriumsalze wurden mit dem bei der Isolirung der Basen hinterbliebenen alkalischen Destillationsrückstand versetzt; das Ganze wurde zur Trockne gedampft. Höhere Fettsäuren konnten nicht aufgefunden werden, dagegen gelang es, Ameisensäure und Essigsäure nachzuweisen. Eine dritte Säure, die nur in geringen Mengen vorkommt, ist vielleicht Caprylsäure. — Erwähnt wird noch, dafs einmal in dem Aetherextract des Röstcondensats eine in farblosen Nadeln krystallisirende, schwefelhaltige, bei 115 bis 117° schmelzende Substanz in sehr kleiner Menge gefunden wurde, der der Verfasser jedoch später nicht mehr begegnete. Das Caffeol konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. *Smdt.*

Giulio Morpurgo. Notizen über die künstliche Färbung des Kaffees und die Mittel zu ihrer Entdeckung [1]). — Zum Färben des Kaffees werden verwendet: Graphit, Lindenkohle, Beinschwarz, Rufs, Ultramarin, Mischungen von Blau und Grün, Malachitgrünlacke, Berlinerblau, Eisentannat, Anilinfarbenlacke, Bleichromat, gelber Ocker, Calciumcarbonat und Talk. Nach dem Färben wird der Kaffee mit Harzen oder Wachsarten glänzend gemacht. Zur Untersuchung wird der Kaffee zuerst mit Alkohol, dann mit schwach alkalischem Alkohol gekocht. In den ersten Auszug geht das Wachs und die weniger fest anhaftenden, in den zweiten Auszug die fester anhaftenden Farben über. Man läfst beide Auszüge absetzen und untersucht die Sedimente mikrochemisch. *Ld.*

Heinrich Trillich und H. Göckel. Beiträge zur Kenntnifs des Kaffees und der Kaffeesurrogate. II. Die Methoden der Kaffeegerbsäurebestimmung [2]). — Für die Bestimmung der *Kaffeegerbsäure* sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden; sie liefern aber Zahlen, die zwar unter einander, sonst aber gar nicht übereinstimmen. Von den Verfassern ist aus Beobachtungen, die bei Arbeiten über die Caffeïnbestimmung [3]) gemacht wurden, der Schlufs gezogen worden, dafs der Kaffee etwas freie Gerbsäure, die gröfsere Menge aber in gebundener Form enthielte. Sie versuchten, diese letztere durch Behandlung mit Säuren abzuspalten und dann zu extrahiren. Versuche, die mit Salzsäure und Phosphorsäure einerseits, mit Essigäther, Aether und Benzol andererseits angestellt wurden, führten nicht zum Ziel. Die Säuren sind nicht im Stande, die Kaffeegerbsäure völlig frei zu machen. Bei gebranntem Kaffee waren die Ergebnisse die gleichen. Die Frage der Bestimmung der Kaffeegerbsäure kann somit vorläufig nicht als gelöst betrachtet werden; dasselbe gilt von der Frage des Schicksals der Kaffeegerbsäure im Röstprocefs. Solange nicht die Structur der Kaffeegerbsäure mit Sicherheit erkannt und eine rationelle Ueberführung in eine analytisch genauer umschreibbare Substanz gelungen ist, wird man die Bestimmung wohl nur nach den Fällungsmethoden mit Bleiacetat — aber nur als Vergleichsbestimmung — ausführen können. Von diesen Fällungen bildet kaffeegerbsaures Blei anscheinend nur einen Theil. *Smdt.*

J. Zolcinski. Chemische und pharmakognostische Untersuchung einiger billigen Sorten des schwarzen chinesischen

---

[1]) L'Orosi 20, 397—403; Ref. Chem. Centr. 69, I, 472—473. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 101—106. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 78; JB. f. 1897, S. 1666.

Thees[1]). — Verfasser untersuchte 20 im Handel vorkommende billige Sorten des schwarzen chinesischen Thees, sowohl morphologisch als chemisch. Die Bestimmungen betrafen Wasser, Gesammtstickstoff, Stickstoff der Eiweifs- und Amidoverbindungen, Theïn, Asche, in Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Stoffe. Der Theïngehalt in der lufttrockenen Substanz schwankte zwischen 2,06 und 1,14 Proc. (Mittelwerth 1,55) und in der Trockensubstanz zwischen 2,29 und 1,27 Proc. (Mittelwerth 1,74). Ein Vergleich der gewonnenen Zahlen mit den Analysen von König, sowie von Weyrich und von Geifsler, zeigen, dafs die betreffenden Sorten von guter Qualität sind und für den Genufs brauchbar erscheinen. *Ht.*

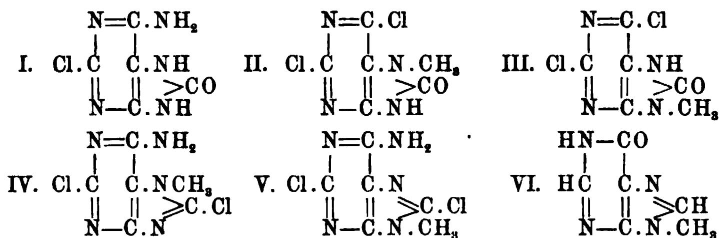
James W. T. Knox u. Albert B. Prescott. Die Coffeïnverbindung in der Colanufs. Theil II. Colatannin[2]). — Die Verfasser haben früher[3]) nachgewiesen, dafs die Coffeïnverbindung der Colanufs als Colatannat, und nicht, wie früher allgemein angenommen, als Glycosid in der Colanufs vorhanden ist. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Reindarstellung und Untersuchung des *„freien“ Colatannins* der Colanufs und des an *Coffeïn gebundenen Colatannins*. Beide Tannine sind mit einander völlig identisch. Zur Gewinnung des „freien“ Colatannins ist die Fällung mit Bleiacetat ungeeignet. Die Drogue wird mit 50 proc. Alkohol extrahirt, das wässerige Filtrat nach dem Verdampfen des Alkohols im Vacuum durch Aussalzen mit Kochsalz von gelöstem Coffeïncolatannat befreit und nach dem Abfiltriren des letzteren mit Chloroform, wenig Aether und Essigäther ausgeschüttelt. Letzterer nimmt das Tannin auf, welches nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wiederholt in Salzlösung oder kaltem Wasser gelöst und mit Essigäther ausgeschüttelt wird. Das gereinigte Colatannin, ein milchfarbenes Pulver, ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther leicht, in Aether wenig, in Chloroform und Petroläther unlöslich. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Reactionen des Colatannins mit denen des Eichenrindentannins und Galläpfeltannins zeigt seine Uebereinstimmung mit der ersteren und seine Verschiedenheit von der zweiten Verbindung. Die Verfasser stellen zur Charakterisirung des freien und des gebundenen Tannins die folgenden Derivate dar: *Pentacetylcolatannin*, ein weifses, geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Chloroform,

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 365—374. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 34—78. — [3]) JB. f. 1897, S. 1667.

Alkohol und Eisessig. Es müssen demnach fünf Hydroxylgruppen im Molekül, $C_{16}H_{20}O_8$, vorhanden sein. *Tribromcolatannin*, ein röthlich braunes Pulver, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aceton. *Pentacetyltribromcolatannin*, ein geschmackloses, goldgelbes Pulver, schwach nach Essigsäure riechend, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform; beim Erhitzen verliert es Brom und Essigsäure. *Tetrabromcolatannin*, ähnlich der Tribromverbindung, auch in den Löslichkeitsverhältnissen, doch etwas dunkler gefärbt und von schwachem Bromgeruch. *Pentacetyltetrabromcolatannin*, gelb und dunkler als die entsprechende Tribromverbindung. *Pentabromcolatannin*, in denselben Solventien löslich, wie die anderen Bromverbindungen, doch weniger stabil als die Tetrabromverbindung, riecht nach Brom und ist von den Bromverbindungen am dunkelsten gefärbt. *Pentacetylpentabromcolatannin*, den beschriebenen Bromacetylverbindungen ähnlich, nur etwas dunkler gefärbt. *Hexabromcolatannin* von sehr ausgesprochenem Bromgeruch. *Tetraacetylhexabromcolatannin*, dunkelgelb, von schwachem Geruch nach Brom und Essigsäure, beifsendem Geschmack und den gleichen Löslichkeitsverhältnissen. — Das *erste Anhydrid des Colatannins* bildet sich beim Erhitzen des Colatannins auf 107 bis 110°, ist ein gelblich rothes Pulver, löslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalilösungen. Die *ersten Anhydride des Tribrom-, Tetrabrom- und Hexabromcolatannins* sind rothgefärbte Pulver und in den gleichen Solventien löslich bezw. unlöslich, wie die entsprechenden einfachen Bromverbindungen. *Drittes Anhydrid des Colatannins*, durch Erhitzen auf 135 bis 140° dargestellt, ist ein rothbraunes, geruch- und nahezu geschmackloses Pulver, das ebenso wie die *Tetrabrom- und Hexabromverbindung* in Wasser, Aether und Chloroform unlöslich, in Alkohol und Alkalilösungen löslich ist. *Viertes Anhydrid des Colatannins*, dunkelbraunes, geschmack- und geruchloses Pulver, entsteht beim längeren Erhitzen des Colatannins auf 155 bis 160°. Seine *Tetrabrom- und Hexabromverbindung* sind dunkelbraune Pulver und gleichen den beschriebenen Bromderivaten der anderen Anhydride; je gröfser der Bromgehalt aller beschriebenen Verbindungen ist, desto mehr tritt der Bromgeruch hervor. — Beim Kochen des Colatannins mit verdünnten Säuren entsteht neben Protocatechusäure ein rother Körper von wechselnder Zusammensetzung. Schmelzen mit Alkali oder Erhitzen mit Glycerin auf 200° liefert Phloroglucin und Protocatechusäure. Als Formel des Colatannins dürfte die

folgende gelten: $C_6H_3(CH_3)(OH)_3.CO.O.C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)_2$. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der neueren Literatur des Eichenrindentannins, sowie eine Kritik neuerer Arbeiten über den gleichen Gegenstand. *Gthr.*

Emil Fischer. Neue Synthese des Adenins und seiner Methylderivate [1]). — Während die früher [2]) beschriebene Synthese des Adenins auf der Verwandlung des Trichlorpurins in 6-Amino-2,8-dichlorpurin (Dichloradenin) und dessen Reduction beruht, führt der neue Weg über das aus dem 8-Oxy-2,6-dichlorpurin durch Ammoniak entstehende 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin [3]) (Formel I). Dieses tauscht bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid den Sauerstoff gegen Chlor aus und geht ebenfalls in 6-Amino-2,8-dichlorpurin über, durch dessen Reduction Adenin entsteht. Die Wirkung des Phosphoroxychlorids verläuft in diesem Falle nicht glatt. Bessere Resultate liefert das gleiche Verfahren bei dem 7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin (Formel II) und bei dem 9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin (Formel III), und es gelingt dadurch, die beiden isomeren Methyldichloradenine (Formel IV und V) in reinem Zustande zu gewinnen. Diese liefern dann bei der Reduction mit Jodwasserstoff die beiden isomeren Methyladenine, von welchen die 7-Methylverbindung neu ist. Beide Methyladenine können durch salpetrige Säure in die entsprechende Methylhypoxanthine verwandelt werden, von welchen die 9-Methylverbindung (Formel VI) ebenfalls neu ist.

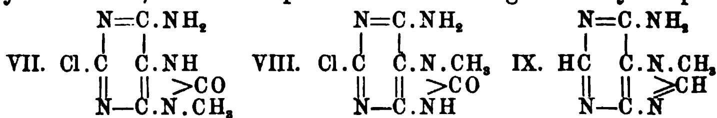


Das neue 7-Methyladenin läſst sich auch aus dem 7-Methyl-2,6-dichlorpurin darstellen. Beim Erhitzen desselben mit Ammoniak entsteht das 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin, welches durch Reduction glatt in Methyladenin übergeht. Aus dem 7-Methyl-2,6-dichlorpurin erhält man mit Methylamin das 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin, mit Hydrazin neben Methylhydrazinochlorpurin eine complicirter zusammengesetzte Verbindung. — *9-Methyl-6-*

---

[1]) Ber. 31, 104—122. — [2]) Ber. 30, 2238; JB. f. 1897, S. 1622. — [3]) Ber. 30, 2214; JB. f. 1897, S. 1635.

amino-8-oxy-2-chlorpurin (Formel VII), $C_6H_6ON_5Cl$, entsteht durch Erhitzen des 9-Methyl-8-oxy-2, 6-dichlorpurins mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140 bis 150°, bildet kurze, glänzende Nadeln, hat keinen Schmelzpunkt, sublimirt theilweise beim Erhitzen, ist in heifsem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, viel leichter löslich in warmem, starkem Ammoniak und in verdünnten Alkalien. Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln oder Prismen, das Nitrat in farblosen Blättchen und das Sulfat in feinen Nadeln. — *9-Methyl-6-amino-2, 8-dichlorpurin* (Formel V), $C_6H_5N_5Cl_2$, wird erhalten, wenn man 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° erhitzt, die Flüssigkeit im Vacuum destillirt und den Rückstand mit Wasser und dann mit Natriumacetat behandelt. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in glänzenden, rhomboëderähnlichen Formen oder in feinen Blättchen, aus heifsem Wasser in Nadeln, schmilzt bei 260 bis 261° und geht beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Jodphosphonium in 9-Methyladenin über. Das Chlorhydrat bildet kurze Prismen, das Goldsalz gelbe Nadeln, das Sulfat kleine Blättchen. — *7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin* (Formel VIII), $C_6H_6ON_5Cl + H_2O$, entsteht neben einer chlorärmeren Verbindung (Methyldiaminooxypurin?) beim Erhitzen von 7-Methyl-8-oxy-2, 6-dichlorpurin mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 145 bis 150° und wird durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Wegkochen des Ammoniaks in glänzenden, langen Blättchen erhalten; es hat keinen Schmelzpunkt, sublimirt bei schnellem Erhitzen theilweise, ist in siedendem Wasser und Alkohol schwer löslich, in warmer, schwacher Natronlauge leicht löslich. Das Chlorhydrat bildet Blättchen, das Natriumsalz feine Nädelchen. — *7-Methyl-6-amino-2, 8-dichlorpurin* (Formel IV), $C_6H_5N_5Cl_2$, wird ganz in der gleichen Weise wie das 9-Methylaminodichlorpurin gewonnen, zersetzt sich über 270°, ohne zu schmelzen, ist in heifsem Wasser und in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus diesen Solventien in farblosen, langen, feinen Nadeln. Das Chlorhydrat krystallisirt in feinen Blättchen, das Goldsalz scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in unregelmäfsigen Krystallen aus, das Chloroplatinat bildet ein gelbes Krystallpulver.



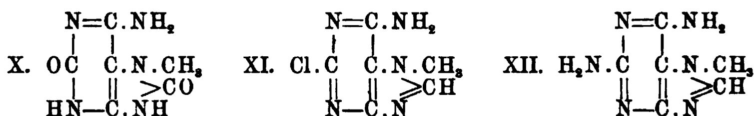
7-Methyl-6-aminopurin (7-Methyladenin), $C_6H_7N_5$ (Formel IX), bildet sich durch Reduction des 7-Methyl-6-amino-2, 8-dichlor-

purins mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium, schmilzt bei 351° (corr.), löst sich in etwa 29 Thln. kochendem Wasser und fällt beim Erkalten als körniges Pulver oder in feinen Nadeln aus; in Alkohol ist es viel schwerer löslich. Das Chlorhydrat krystallisirt in mikroskopischen Täfelchen, das Nitrat in Nadeln oder Prismen, das Sulfat in flächenreichen Formen; das Chloroplatinat ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Spieſsen oder Nadeln, das Goldsalz krystallisirt in gelben, mikroskopischen Spieſsen; das Silbersalz ist ein weiſser Niederschlag. — Für die Verwandlung der beiden Methyladenine in die entsprechenden Methylhypoxanthine wurde im Wesentlichen die Vorschrift benutzt, welche Krüger[1]) für die Darstellung des Hypoxanthins aus Adenin gegeben hat. Das schon bekannte *7-Methylhypoxanthin*[2]) scheidet sich aus kochendem Alkohol in schönen Krystallen aus. *9-Methylhypoxanthin (9-Methyl-6-oxypurin)*, $C_6H_6ON_4$ (Formel VI), ist in Wasser viel schwerer löslich als die isomere Verbindung, krystallisirt in schmalen Blättchen und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 390° (corr.) unter Gasentwickelung. Das Hydrochlorid ist in Wasser sehr leicht löslich, das Nitrat krystallisirt aus warmer, verdünnter Salpetersäure in glänzenden, flächenreichen Formen, das Chloroplatinat krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln, das Goldsalz in gelben Krystallen; das Natriumsalz und das Baryumsalz bilden feine Nadeln. — *7-Methyl-6-amino-2,8-dioxypurin* (Formel X), $C_6H_7O_2N_5 + H_2O$. Das Chlorhydrat (lange Nadeln) bildet sich beim Erhitzen des 7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurins mit der zehnfachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1,19) im Rohr auf 130°. Die freie Base krystallisirt aus heiſsem, wässerigem Ammoniak in mikroskopischen, rhombenähnlichen Blättchen, bräunt sich bei 320° und verkohlt bei höherer Temperatur, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkalien. Das Natriumsalz fällt in sehr feinen Nadeln aus, das Silbersalz ist ein amorpher, farbloser Niederschlag; das Sulfat scheidet sich in kugeligen Krystallaggregaten ab. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 zersetzt die Substanz beim Erwärmen; die bei der Oxydation mit Natriumchlorat und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit zeigt sehr stark die Murexidreaction und enthält kein Guanidin. — *7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin* (Formel XI), $C_6H_6N_5Cl$, bildet sich beim Erhitzen von

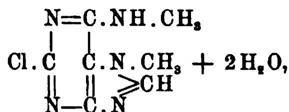
---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**, 444; JB. f. 1893, S. 991 f. — [2]) Ber. **30**, 2409; JB. f. 1897, S. 1657.

7-Methyl-2, 6-dichlorpurin mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 85 bis 90°, krystallisirt aus siedendem Wasser in sehr feinen, weifsen Nädelchen, schmilzt gegen 275° unter Gasentwickelung und ist auch in heifsem Alkohol schwer löslich. Hydrochlorid und Nitrat sind in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren ziemlich gut. Schwer löslich sind Chloroplatinat und Aurochlorat und scheiden sich beide aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure in gelben Krystallen ab. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° wird das Methylaminochlorpurin in Heteroxanthin verwandelt, bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium entsteht 7-Methyl-6-aminopurin (7-Methyladenin).



7-Methyl-2, 6-diaminopurin (Formel XII), $C_6H_8N_6$, entsteht durch Erhitzen des 7-Methyldichlorpurins mit wässerigem Ammoniak im Rohr auf 160°, scheidet sich aus kochendem Wasser in kleinen, compacten Krystallen, beim raschen Abkühlen auf 0° in feinen, langen Nadeln ab; es schmilzt gegen 390° (corr.) unter starker Zersetzung, ist in Alkohol sehr schwer löslich. Das Chlorhydrat krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Spiefsen oder wetzsteinartigen Formen, das Sulfat in farblosen Blättern, das Nitrat in glänzenden Formen, das Chloroplatinat in gelben Prismen, das Goldsalz in gelben Nadeln. — *7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin*,



bildet sich beim Erwärmen von 7-Methyl-2, 6-dichlorpurin mit einem Gemisch von 10 g der 33 proc. wässerigen Methylaminlösung und 40 ccm Alkohol am Rückflufskühler; es krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, rhombenähnlichen Blättern und schmilzt bei 261°. Das Chlorhydrat krystallisirt in glänzenden, langen Platten oder Prismen, das Nitrat in unregelmäfsig ausgebildeten Formen, das Sulfat in mikroskopischen Prismen oder Tafeln; das Goldsalz krystallisirt aus warmer, verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln, das Chloroplatinat in mikroskopischen Tafeln. — Bei der Einwirkung von Hydrazin auf 7-Methyl-2, 6-dichlorpurin entstehen Producte, deren Menge je nach den Bedingungen des Versuches stark schwankt. Kocht man gleiche

Mengen von Methyldichlorpurin und Hydrazinhydrat einige Minuten in wässeriger Lösung, so bildet sich in überwiegender Menge das *7-Methylhydrazinochlorpurin*, $C_6H_4N_4Cl.NH.NH_2$, welches aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt; die Base hat keinen Schmelzpunkt, ist in Aether unlöslich, leicht löslich in verdünnter Natronlauge und beim Erwärmen in verdünnten Mineralsäuren. Das Chlorhydrat krystallisirt in farblosen Säulen, das Sulfat in farblosen Nadeln oder Prismen, das Pikrat in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 162° unter Zersetzung. Die Base ist gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich. — *Hydrazomethylchlorpurin*, $C_6H_4N_4Cl.NH.NH.C_6H_4N_4Cl + H_2O$, entsteht als Nebenproduct bei der Bereitung des Methylhydrazinochlorpurins und wird in gröfserer Menge erhalten, wenn man bei dieser Operation äquimolekulare Mengen von Methyldichlorpurin und Hydrazin verwendet; es entsteht ferner durch Erhitzen von Methylhydrazinochlorpurin mit Methyldichlorpurin in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat. Es ist in heifsem Wasser und in Alkohol schwer löslich, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, löst sich leicht in Ammoniak, verdünnten Alkalien und in Mineralsäuren; das Chlorhydrat und das Sulfat krystallisiren schön. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Adenin. [D. R.-P. Nr. 96 927][1]). — Das Jodhydrat des *Adenins* entsteht, wenn man das 6-Amino-2,8-dichlorpurin des Patentes Nr. 96 926 mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium reducirt. Diese Synthese des natürlichen Adenins zeigt, dafs diesem Körper die Constitution eines *6-Aminopurins* zukommt. *Min.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur Darstellung von 7-Methyladenin. [D. R.-P. Nr. 99 569, Zusatz zum Patent Nr. 96 927][2]). — *7-Methyladenin* entsteht durch Reduction des 7-Methyl-6-amino-2,8-dichlorpurins mit Jodwasserstoffsäure, es schmilzt bei 347° unter schwacher Braunfärbung, sublimirt theilweise beim Erhitzen und löst sich in etwa 29 Thln. kochenden Wassers. Zur Darstellung des 7-Methyl-6-amino-2,8-dichlorpurins läfst man zunächst auf das 7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin alkoholisches Ammoniak einwirken und erhitzt dann das gebildete 7-Methyl-6-amino-2-chlor-8-oxypurin mit Phosphoroxychlorid auf 140 bis 145°. *Min.*

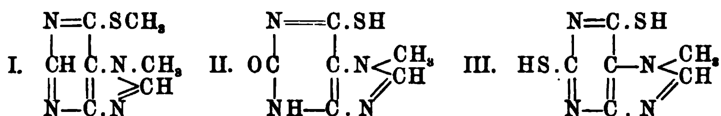
---

[1]) Patentbl. 19, 341. — [2]) Daselbst, S. 813.

Emil Fischer. Ueber Thiopurine[1]. — Die Thiopurine entstehen bei der Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf die gechlorten Purine. *7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin*, $C_6H_5N_4SCl$, wird erhalten, wenn man 5 g 7-Methyl-2, 6-dichlorpurin bei gewöhnlicher Temperatur mit 60 ccm einer normalen Lösung von Kaliumhydrosulfid (aus Normalkalilauge durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff bereitet) schüttelt und die erhaltene klare Lösung mit Salzsäure übersättigt. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln, zersetzt sich beim Erhitzen über 250°, ist in Wasser und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und löst sich leicht in verdünnten Alkalien. Das Kaliumsalz bildet feine Nadeln, das Ammoniaksalz dicke, scheinbar quadratische Tafeln, das Baryumsalz krystallisirt in feinen Nadeln. Von Kaliumchlorat und Salzsäure wird die Thioverbindung rasch zerstört; die Lösung giebt beim Verdampfen keine Murexidreaction. In Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 löst sich die Verbindung leicht; beim Verdünnen der Lösung scheiden sich glänzende Krystalle ab, welche sich bei der Berührung mit Wasser in ein trübes, farbloses Pulver verwandeln. Aus der Lösung in warmer, concentrirter Salzsäure krystallisiren beim Abkühlen feine Nadeln; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125 bis 130° entsteht unter Schwefelwasserstoffabspaltung ein Gemisch von Methyloxythiopurin und Methyldioxypurin (Heteroxanthin). Bei der Reduction des Methylthiochlorpurins mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) und Jodphosphonium entsteht das *7-Methyl-6-thiopurin*, $C_6H_6N_4S + H_2O$, welches bei 306 bis 307° schmilzt und aus heifsem Wasser in farblosen Prismen krystallisirt. Die Alkalisalze und das Baryumsalz krystallisiren in feinen Nadeln; das Silbersalz bildet einen amorphen, gelblichen Niederschlag. Das Methylthiopurin löst sich leicht in warmer Salzsäure vom spec. Gew. 1,07; beim Abkühlen scheiden sich feine Nadeln ab. Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird es rasch zerstört, die Flüssigkeit giebt keine Murexidreaction. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht ein schwefelhaltiges Product, welches aus verdünnter Salpetersäure in grofsen, farblosen Platten oder Prismen krystallisirt; bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure entsteht *7-Methyl-6-oxypurin*, $C_6H_6ON_4$. — *7-Methyl-6-methylthiopurin*, $C_7H_8N_4S$ (Formel I), bildet sich beim Schütteln von Methylthiopurin mit Jodmethyl und Normalkalilauge, krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 207 bis

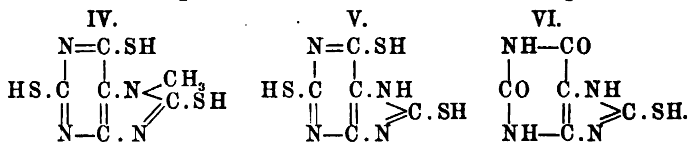
[1]) Ber. 31, 431—446.

208°, ist in Alkalien schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Das Nitrat bildet farblose, derbe Krystalle. — *7-Methyl-2-äthoxy-6-thiopurin*, $C_8H_{10}N_4OS$, entsteht durch Erhitzen des Methylthiochlorpurins mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf 100°, krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, farblosen Nadeln, ist ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aceton; es schmilzt gegen 228° und erstarrt sofort wieder unter Gasentwickelung zu einem neuen Product, welches sich zwischen 270 und 280° zersetzt. Das Natriumsalz krystallisirt in Nadeln, das Ammoniumsalz in farblosen Prismen, das Baryumsalz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. — *7-Methyl-2-oxy-6-thiopurin*, $C_6H_6ON_4S + H_2O$ (Formel II), entsteht durch Erhitzen des Aethoxykörpers mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf dem Wasserbade, schmilzt gegen 337° unter Gasentwickelung, krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen Nadeln, wird von Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt unter Bildung von Schwefelsäure, die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen die Murexidreaction; es löst sich leicht in warmer, verdünnter Salzsäure, beim Erkalten krystallisiren feine Nadeln; liefert mit Salpetersäure ein schwer lösliches Product, das wahrscheinlich Heteroxanthin ist.



7-Methyl-2,6-dithiopurin, $C_6H_6N_4S_2$ (Formel III), entsteht beim Erhitzen des Methyldichlorpurins mit einer Lösung von überschüssigem Kaliumhydrosulfid auf 100°; es bildet ein fast farbloses Pulver, welches aus mikroskopischen, wetzsteinähnlichen Formen besteht, färbt sich gegen 360° braun und verkohlt bei höherer Temperatur, löst sich in heifser, starker Salzsäure schwer, wird von Salpetersäure rasch oxydirt, von Kaliumchlorat und Salzsäure zersetzt. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich; das Natriumsalz krystallisirt in feinen Nadeln, das Kaliumsalz in Nadeln oder Prismen, das Ammoniumsalz in kleinen, länglichen Tafeln, das Silbersalz ist ein gelblicher Niederschlag. — Beim Schütteln von 7-Methyltrichlorpurin mit einer Normallösung von Kaliumhydrosulfid (1,5 Mol.) bei 0° entsteht als Hauptproduct das Methylthiodichlorpurin. Wird das rohe Reactionsproduct mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Jodphosphonium bei 50° geschüttelt, so erhält man neben einem schwer löslichen, schwefelreichen Körper, welcher wahrscheinlich ein Methyldithio-

purin ist, zwei isomere Methylthiopurine. Das eine davon ist identisch mit dem 7-Methyl-6-thiopurin (s. o.); die isomere *Verbindung*, $C_6H_6N_4S$, stellt wahrscheinlich das *7-Methyl-8-thiopurin* dar, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, feinen, vierseitigen Blättchen vom Schmelzp. 241 bis 242°, ist in heifsem Wasser schwerer löslich als die isomere Verbindung, löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak und wird von warmer Salpetersäure oxydirt. Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen Prismen, das Chlorhydrat in dicken Prismen oder Platten, das Silbersalz ist ein farbloser, amorpher Niederschlag. — *7-Methyltrithiopurin*, $C_6H_6N_4S_3 + H_2O$ (Formel IV), bildet sich beim Erhitzen von Methyltrichlorpurin mit überschüssigem Kaliumhydrosulfid bei 100°, krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen, wetzsteinähnlichen Formen, beginnt gegen 320° braun zu werden und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; es ist in heifsem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton sehr schwer, in Benzol so gut wie unlöslich, löst sich schwer in heifser, starker Salzsäure, leicht in concentrirter Schwefelsäure und in überschüssigen Alkalien und wird von Salpetersäure leicht oxydirt und gelöst. Das Kaliumsalz bildet feine, gelbliche Nadeln, das Natriumsalz kleine, wetzsteinähnliche Formen, das Ammoniumsalz und das Baryumsalz feine Nadeln, das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag. — *Trithiopurin*, $C_5H_4N_4S_3$ (Formel V), bildet sich beim Erhitzen von Trichlorpurin mit einem grofsen Ueberschufs von Kaliumhydrosulfid im Rohr auf 100°; es verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich in kalter, concentrirter Schwefelsäure, in überschüssigen Alkalien, in Soda und in verdünntem Ammoniak. Die Alkalisalze, das Ammonium- und Baryumsalz, krystallisiren in gelben Nadeln; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben, amorphen Niederschlag. Das Trithiopurin wird von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt; beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird es zersetzt und gelöst, die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen die Murexidreaction nur ganz schwach.



2,6-Dioxy-8-thiopurin, $C_5H_4O_2N_4S + H_2O$ (Formel VI), bildet sich beim Erhitzen von Bromxanthin mit einer Normallösung von

Kaliumhydrosulfid im Rohr auf 120°, bildet ein fast farbloses, schweres Pulver, verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist in Wasser und in starker Salzsäure sehr schwer löslich, in concentrirter Schwefelsäure leicht löslich. Die neutralen Alkalisalze lösen sich auch in kaltem Wasser sehr leicht auf; beim Einleiten von Kohlensäure entstehen die sauren Salze, von welchen die Kaliumverbindung aus warmem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. Das neutrale Baryumsalz bildet ein undeutlich krystallisirendes Pulver, das Ammoniumsalz krystallisirt in feinen Nädelchen, das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird das Dioxythiopurin rasch oxydirt und gelöst, die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen stark die Murexidreaction. *Min.*

M. Siegfried. Ueber Urocaninsäure[1]). — Es wurden einige Verbindungen der *Urocaninsäure*[2]) dargestellt und untersucht. Das Baryumsalz ist in Wasser löslich und nach der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_4Ba + 2H_2O$ zusammengesetzt. Urocaninsäure und Eisessig verbinden sich mit einander zu einer krystallisirten Verbindung. Das durch Erhitzen der Urocaninsäure entstehende *Urocanin*, $C_{11}H_{10}N_4O$, wirkt giftig wie Heteroxanthin. Durch Einwirkung von Brom auf die Säure in Eisessig entsteht *Dibromurocaninsäure*, $C_{12}H_{12}N_4O_4Br_2$, welche sich bei der Einwirkung von Wasser in Urocaninsäure umwandelt. Wirkt Brom bei Gegenwart von Wasser auf Urocaninsäure, so entsteht Kohlensäure, eine bromhaltige Verbindung, die wahrscheinlich zu den Purinkörpern gehört, ein in Wasser leicht löslicher, gebromter Körper von der Zusammensetzung $C_7H_6Br_4N_2O_4$ und Bromammonium. Bei der Verarbeitung von 50 Litern Menschenharn auf Urocaninsäure wurde nicht eine Spur derselben gefunden. *Ld.*

Säurenitrile.

George Dean. Bestimmung des Aequivalents des Cyans[3]). — Eine gewogene Menge von trockenem Silbercyanid wurde in Salpetersäure gelöst und die Silbermenge durch Titration mit Bromkaliumlösung nach Stas bestimmt. Die Bestimmungen gaben als Aequivalent für CN 26,065, woraus sich (C = 12,01) für Stickstoff das Atomgewicht 14,055 berechnet. *Ht.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 399—409. — [2]) Vgl. JB. f. 1875, S. 714. — [3]) Chem. News 78, 261.

L. Claisen. Notiz über eine neue Bildungsweise der organischen Säurecyanide [1]). — Die Reaction $R.CO.Cl + H.CN = R.CO.CN + HCl$ läfst sich in Gegenwart von Pyridin, welches die austretende Salzsäure bindet, leicht ausführen. Aus 42 g absoluter Blausäure wurden beim Zusammenmischen mit Benzoylchlorid und Pyridin in ätherischer Lösung 133 g *Benzoylcyanid* erhalten. Aufserdem entstanden 55 g *Dibenzoyldicyanid*. Vermischt man die Blausäure zuerst mit Pyridin und fügt dann das Säurechlorid hinzu, so wird fast nur das dimere Cyanid erzeugt. Die Methode wird sich ohne Zweifel auch für andere Cyanide bewähren. *Ht.*

Ch. Rabaut. Einwirkung von Kupferchlorür auf die Nitrile [2]). — Wie mit vielen anderen ungesättigten Körpern verbindet sich Kupferchlorür auch mit Nitrilen, jedoch nicht in ammoniakalischer, sondern in salzsaurer Lösung. Die Producte sind krystallinisch, in Wasser und neutralen Lösungsmitteln unlöslich und werden von viel Wasser und Alkali unter Freiwerden der Nitrile zersetzt. Zur Isolirung der Nitrile kann die Reaction vortheilhaft benutzt werden. Es wurden solche Verbindungen von Blausäure, Acetonitril, Propionitril, Dicyan, Aethylencyanid, Benzonitril, Benzylcyanid, o- und p-Tolunitril, Xylylsäurenitril, α- und β-Naphtonitril gewonnen. Sie zeigen eine verschiedene Zusammensetzung; in den meisten Fällen enthalten sie auf 1 Mol. Cu_2Cl_2 2 Mol. des Nitrils. Bemerkenswerth ist, dafs die substituirten Nitrile, welche zugleich eine andere Function besitzen, wie Glycolsäurenitril, Amygdalin, die gechlorten Nitrile u. s. w., sich nicht mit Kupferchlorür verbinden. *Ht.*

Louis Henry. Ueber die Derivate einiger aliphatischen Nitrilalkohole [3]). — Es werden in der Abhandlung einige Oxysäurenitrile und Derivate derselben mit vier, fünf, sechs und acht Kohlenstoffatomen beschrieben. β-Oxyisobuttersäurenitril, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2(OH) \end{matrix}\!\!>CH.CN$, aus dem Monobromhydrin, $CH_2(OH).CHCl.CH_3$, und Cyankalium wurde noch nicht gewonnen. Sein Siedepunkt wird bei 230 bis 235° liegen. *α-Oxyisobuttersäurenitril*, $(CH_3)_2C(OH).CN$, aus Aceton, ist früher bekannt. Sein Acetat siedet bei 180 bis 182°. Durch Phosphorpentoxyd wird es in *Methacrylsäurenitril* und durch Phosphorpentachlorid in ein bei 110 bis 115° siedendes Gemenge

[1]) Ber. 31, 1023—1024. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 785—788. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 22—30; vgl. auch diesen JB., S. 909.

aus diesem und dem *chlorirten Nitril*, $(CH_3)_2CCl.CN$, verwandelt. Aus dem *Isobutylidencyanhydrin* resultirt mit Phosphorpentachlorid das *chlorirte Isovaleriansäurenitril*, $(CH_3)_2CH.CHCl.CN$, eine bei 154° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9922 bei 10°. Das *Acetat*, $(CH_3)_2CH.CH(OC_2H_3O).CN$, siedet bei 192 bis 193°. Durch Phosphorsäureanhydrid wird das Isobutylidencyanhydrin in *Dimethylacrylsäurenitril* übergeführt. Ein Vergleich der Siedepunkte zeigt, dafs die Umwandlung des Systems $-CH_2.CN$ in $-CHCl.CN$ den Siedepunkt um 24°, und die Umwandlung des Systems $CH_3.CH_2-$ in $(CH_3)_2CH-$ den Siedepunkt um 12° erhöht. — Aus dem *Cyanhydrin des Isovaleraldehyds* wurden das *α-Chlorcapronitril*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl.CN$ (Siedep. 172 bis 173°), und das *Acetat*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OC_2H_3O).CN$, welches bei 204° siedet, dargestellt. — Das *Oenantholcyanhydrin* liefert ein chlorirtes *Caprylsäurenitril*, $CH_3(CH_2)_5.CHCl.CN$ (Siedep. 217°), und das *Acetat*, $CH_3.(CH_2)_5.CH(OC_2H_3O).CN$, welches bei 245° siedet. Auch die zwei letztgenannten α-Oxynitrile geben mit Phosphorsäureanhydrid ungesättigte Nitrile. *Ht.*

Louis Henry. Ueber die normalen Cyanbutylalkohole [1]). — Verfasser hat die Nitrile der drei normalen Oxybuttersäuren dargestellt und in ihren Eigenschaften mit einander verglichen. Das *α-Oxybuttersäurenitril*, $CH_3.CH_2.CH(OH).CN$, bildet sich aus Propionaldehyd und Cyanwasserstoff. Es ist eine in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform u. a. lösliche, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0238 bei 11°. Beim Erhitzen zerfällt es in seine Componenten. Reagirt leicht mit Aminbasen und Acetanhydrid. Das *Acetat* siedet bei 185 bis 186°. *β-Oxybuttersäurenitril*, $CH_3.CH(OH).CH_2.CN$, durch Einwirkung von Cyankalium auf Monobrom- oder Monojodpropylenhydrin gewonnen, ist gleichfalls flüssig. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der α-Verbindung. Spec. Gew. 1,0134 bei 9°. Siedet bei 220 bis 221°. Sein *Acetat* siedet bei 210°, sein *Aethyläther* bei 173 bis 174°. *γ-Oxybuttersäurenitril*, $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CN$, wurde gewonnen sowohl aus Trimethylenjodhydrin, $JCH_2.CH_2.CH_2.OH$, mit Cyankalium, als auch aus γ-Chlorbuttersäurenitril durch Ueberführung in das *Acetat* (Siedep. 237°) und dessen Verseifung. Es ist flüssig und siedet bei 238 bis 240°. Spec. Gew. 1,029 bei 8°. Wie die β-Verbindung, ist sie indifferent gegen Aminbasen, reagirt aber als Alkohol und Nitril. Für die Derivate des Nitrils giebt Verfasser folgende Schmelzpunkte an:

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 173—181.

$CN.CH_2.CH_2.CH_2Cl$	195°
$CN.CH_2.CH_2.CH_2Br$	213 bis 214°
$CN.CH_2.CH_2.CH_2J$	230°
$CN.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5$	185°
$CN.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_3O$	237°

Aus den Eigenschaften der drei Nitrile und ihrer Derivate zieht Verfasser einige Schlüsse auf den Einfluſs des gleichzeitigen Vorhandenseins der functionellen Gruppen CN und OH auf die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten. *Ht.*

Louis Henry. Ueber die chlorirten Nitrile der Reihen C_3 und C_4 und die Flüchtigkeit der chlorirten Nitrile im Allgemeinen [1]. — Die chlorirten Nitrile werden aus den Oxynitrilen durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid gewonnen. *α-Chlorpropionitril*, $CH_3.CHCl.CN$, eine bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, siedet bei 122 bis 123° (774 mm Druck). Spec. Gew. 1,0792 bei 10°. *β-Chlorpropionitril*, $CH_2Cl.CH_2.CN$, wie das vorige, siedet bei 174 bis 176°. Spec. Gew. 1,1445 bei 18,5°. *α-Chlorbutyronitril*, $CH_3.CH_2.CHCl.CN$, Siedep. 142 bis 143°. Spec. Gew. 1,044 bei 9°. *β-Chlorbutyronitril*, $CH_3.CHCl.CH_2.CN$. Siedep. 175 bis 176°. Spec. Gew. 1,0772 bei 9°. *γ-Chlorbutyronitril*, $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CN$, wurde aus dem Trimethylenchlorobromid, $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$, gewonnen. Es siedet bei 195°. Spec. Gew. 1,1620 bei 11°. Alle diese Nitrile sind flüssig und besitzen normale Dampfdichten. Aus ihren Siedepunkten ist ersichtlich, daſs die Coexistenz des Chlors und Cyans stark auf die Flüchtigkeit wirkt, welche am gröſsten ist, wenn sie am selben Kohlenstoffatom gebunden sind. *Ht.*

Louis Henry. Ueber verschiedene ungesättigte Verbindungen. I. Ueber einige ungesättigte Nitrile, $CN.C_nC_{2n-1}$ [2]. — Wie in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, gehen die Oxynitrile bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in ungesättigte Nitrile über. Eine Ausnahme macht das Milchsäurenitril, welches sich nicht in Acrylsäurenitril verwandeln läſst. Das Acetoncyanhydrin liefert *Methacrylsäurenitril*, $CH_2:C(CH_3).CN$, eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7991 bei 18°, welche bei 90 bis 92° siedet und in Wasser unlöslich ist. Das gesättigte Nitril siedet 18° höher. Das *α*- und das *β*-Oxybuttersäurenitril werden von Phosphorpentoxyd in das gewöhnliche *Crotonsäurenitril* übergeführt. Aus dem *γ*-Oxybutyronitril gelang es nicht, das wahre *Cyanallyl*, $CH_2:CH.CH_2.CN$, zu gewinnen, wohl aber wurde dieses aus dem *γ*-Chlorbutyronitril durch Destillation mit trockenem Kalium-

[1] Belg. Acad. Bull. 35, 360—367. — [2] Daselbst [3] 36, 31—42.

hydroxyd erhalten. Es hat einen stechenden, aber angenehmen Geruch, siedet bei 135° und zeigt das spec. Gew. 0,911 bei 16°. — Das *β-Dimethylacrylsäurenitril*, $(CH_3)_2C:CH.CN$, aus Isobutylidencyanhydrin, siedet bei 140 bis 142°. Spec. Gew. 0,8292. Unlöslich in Wasser. Der Einfluſs der Methylirung auf den Siedepunkt der Nitrile wird durch tabellarische Zusammenstellung der betreffenden Verbindungen erläutert. — Von Nitrilen höheren Molekulargewichts werden noch beschrieben das *γ-Dimethylcrotonsäurenitril*, $(CH_3)_2CH.CH:CH.CN$, aus Amylidencyanhydrin, und *γ-Butylcrotonsäurenitril*, $CH_3.(CH_2)_4.CH:CH.CN$, aus Oenanthylidencyanhydrin. Sie sieden bei 154 bis 155°, bezw. 197 bis 200°. Spec. Gew. 0,8268 und 0,8318 bei 16°. Die ungesättigten Nitrile mit vier, sechs und acht Kohlenstoffatomen haben denselben Siedepunkt, wie die entsprechenden gesättigten Nitrile. *Ht.*

Louis Henry. Ueber verschiedene Nitrilalkohole C_5 und C_6[1]. — Die vom Verfasser neu dargestellten Oxynitrile sind alle α-Oxyverbindungen oder Cyanhydrine, gewonnen aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen. A. *Derivate mit fünf Kohlenstoffatomen. Butylidencyanhydrin* oder *Propylglyconitril*, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CN$, aus Butyraldehyd, eine leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,9367 bei 24°. Mit Phosphorchlorid behandelt liefert es *α-Chlorvaleronitril*, $C_3H_7.CHCl.CN$ (Siedep. 160°), welches leicht in α-Chlorvaleriansäure und deren Methylester vom Siedep. 160° überführbar ist. Von Phosphorsäureanhydrid wird das Oxynitril in *β-Aethylacrylsäurenitril*, $CH_3.CH_2.CH:CH.CN$, verwandelt. Dieses siedet, wie das Valeronitril, bei 140°, also wiederum 20° höher als sein niederes Homologe. Spec. Gew. 0,8239 bei 24°. Das Butylidencyanhydrin reagirt mit Acetylchlorid und mit Aminen. Das *Acetat* siedet bei 194°. Das *Dimethylaminderivat*, $C_3H_7.CH[N.(CH_3)_2].CN$, bei 175 bis 176°. — *Methyläthylacetoncyanhydrin (Methyläthylglyconitril)*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3.CH_2}{>}C(OH).CN$, aus Methyläthylketon, verhält sich in jeder Hinsicht dem Acetoncyanhydrin analog. Siedep. 180°. Spec. Gew. 0,9212 bei 24°. Sein *Acetat* siedet bei 195°. Das durch Dehydratisirung erhaltene *Methylcrotonsäurenitril*, $CH_3.CH:C(CH_3).CN$, siedet bei 124 bis 125°. Spec. Gew. 0,8143 bei 24°. Dieses ungesättigte Nitril bildet sich sowohl bei Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids, als des Phosphorpentachlorids. — B. *Deri-*

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 241—262.

vate mit sechs Kohlenstoffatomen. Diäthylacetoncyanhydrin (Diäthylglyconitril), $(C_2H_5)_2C(OH).CN$, bildet sich aus Diäthylketon und siedet ungefähr bei 184°. Spec. Gew. 0,9326 bei 22°. Das *Acetat* siedet bei 212°. Das entsprechende ungesättigte Nitril, *α-Aethylcrotonsäurenitril*, $CH_3.CH:C(C_2H_5).CN$, siedet bei 143 bis 145° und besitzt das spec. Gew. 0,8343 bei 22°. — *Methylisopropylacetoncyanhydrin (Methylisopropylglyconitril)*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_7}{CH_3}\!>C(OH).CN$, siedet ungefähr bei 182°. Spec. Gew. 0,9249 bei 18°. Phosphorchlorid erzeugt zunächst das entsprechende Chlorderivat, welches über Kaliumhydrat destillirt in *Trimethylacrylsäurenitril*, $(CH_3)_2C:C(CH_3).CN$ (Siedep. 155 bis 157°, spec. Gew. 0,8447 bei 18°), übergeht. Das *Acetat* des Oxynitrils siedet bei 212°, das *Dimethylderivat* bei 176 bis 177°. Durch Salzsäure wird es in *Methylisopropylglycolsäure*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2.CH}{CH_3}\!>C(OH).CO.OH$, übergeführt. Auch in dieser Abhandlung werden speciell die Siedepunktsverhältnisse beobachtet und discutirt. *Ht.*

John Alexander Mathews. Die Einwirkung organischer Säuren auf Nitrile [1]). — Die Versuche schliefsen sich den Untersuchungen von Colby und Dodge [2]), sowie von Miller [3]) und Seldner [4]) an. Verfasser hat die Einwirkung aliphatischer Nitrile auf einbasische und mehrbasische aromatische Säuren beim Erhitzen in geschlossenen Röhren untersucht. Seine Resultate sind, kurz zusammengefafst, folgende. *Benzoësäure* und *Aethylencyanid* liefern, wenn sie erst bei 145°, dann bei 195° erhitzt werden, Benzonitril und Succinimid: $C_6H_5.CO_2H + C_2H_4(CN)_2 = C_6H_5.CN + C_2H_4(CO)_2NH$. Als intermediäres Product nimmt Verfasser β-Cyanpropionsäure an. *Phenylessigsäure* und *Aethylencyanid* setzten sich bei 150° in Phenylacetonitril und Succinimid um. *Salicylsäure* und *Anthranilsäure* reagiren mit Acetonitril erst über 200° und geben, aufser Phenol aus der ersteren, keine identificirbaren Producte. Aus *Phtalsäure* und *Propionitril* bildet sich bei 150° Phtalimid und bei Anwendung von *Aethylencyanid* ein Gemisch von Phtalimid und Succinimid. Aus *Homophtalsäure* und *Acetonitril* bildet sich nur in ganz geringer Menge Homophtalimid, während sich *Diphensäure* unter gleichen Umständen (bei

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 648—668. — [2]) JB. f. 1891, S. 1599. — [3]) JB. f. 1894, S. 1214. — [4]) JB. f. 1895, S. 1440.

225 bis 240°) fast quantitativ in Diphenimid verwandelt. Phtalsäureanhydrid und Terephtalsäure reagiren nicht mit Nitrilen. *o-Sulfobenzoësäure* liefert beim Erhitzen mit Acetonitril auf 165 bis 170° eine bei 225° schmelzende, mit Saccharin isomere Verbindung, wahrscheinlich $C_6H_4\langle{}^{C.OH}_{SO_2}\rangle N$. Aus *Mellithsäure* und Acetonitril wurden bei variirenden Versuchsbedingungen drei der möglichen Imide dieser Säure erhalten, nämlich *Paramid*, $C_6(C_2O_2NH)_3$, *Euchronsäure*, $C_6(C_2O_2NH)_2(CO_2H)_2$, und die isomere symmetrische *p-Euchronsäure*, ($CO_2H : CO_2H = 1:4$), welche früher nicht bekannt war und aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in dünnen sechsseitigen Platten krystallisirt. — Aufserdem hat Verfasser *Malonsäure* mit *Aethylencyanid* erhitzt, wobei indessen kein Malonimid, sondern nur Succinimid erhalten wurde, indem die Säure sich unter Kohlensäurebildung zersetzt. Dagegen glaubt Verfasser, das *Malonimid* (Schmelzp. 115°) durch Erhitzen von Cyanessigsäure in Benzollösung auf 190° gewonnen zu haben. *Ht.*

John Wade und Laurence C. Panting. Darstellung von wasserfreiem Cyanwasserstoff und von Kohlenoxyd [1]). — Cyankalium liefert bei Einwirkung von Schwefelsäure sowohl Cyanwasserstoff, als Kohlenoxyd. Läfst man eine Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser tropfenweise auf 98 proc. Cyankalium einwirken, so gewinnt man reinen *Cyanwasserstoff*, dem nur wenig Wasser beigemengt ist, und welcher in U-förmigen Röhren condensirt werden kann. Wendet man dagegen concentrirte Schwefelsäure an, so resultirt fast reines *Kohlenoxyd.* Bei der Bildung des letzteren mufs zunächst durch Hydrolyse Ameisensäure entstehen, welche dann wieder anhydrisch zersetzt wird. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $KCN + 2H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + NH_4.HSO_4 + CO$. Auch das bei der Reaction gebildete Kaliumhydrosulfat scheint hier, wie die Schwefelsäure selbst, erst hydrolytisch, dann anhydrisch zu wirken. *Ht.*

The United Alcali Company Limited in Liverpool. Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Sulfocyaniden. [D. R.-P. Nr. 97896] [2]). — Man läfst unter Luftabschlufs 20- bis 30 proc. Sulfocyanidlösung mit überschüssiger Salpetersäure in getrennten Strahlen in ein mit Rührwerk versehenes Gefäfs einlaufen, in welchem sich erhitztes Wasser oder heifse Mutterlauge einer vorher-

[1]) Chem. Soc. J. 73, 255—258; Chem. News 77, 124. — [2]) Patentbl. 19, 515.

gegangenen Operation befindet. Hierbei bildet sich Schwefelsäure und *Cyanwasserstoff*, welcher entweicht. *Sd.*

H. R. Vidal in Paris. Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen. [D. R.-P. Nr. 95340][1]). — Phospham wird mit Alkalicarbonat erhitzt: $PN_2H + 2CO_3K_2 = PO_4K_2H + 2CNOK$. Setzt man Kohle oder Eisen zu, so erhält man *Cyan-* oder *Ferrocyankalium*. Glühen von Phospham mit neutralem oder saurem Alkalioxalat liefert *Cyan* bezw. *Cyanwasserstoff*. *Sd.*

Alexandre Hébert. Untersuchungen über die Gegenwart von Cyanwasserstoff in verschiedenen Pflanzen[2]). — In vielen Giftpflanzen ist Blausäure nachgewiesen worden. Verfasser wollte untersuchen, ob die *Blausäure*, frei oder gebunden, die Ursache der Giftigkeit sei. Bei den *Aroideen* liefs sich keine Blausäure nachweisen, wohl aber ein mit dem Conicin verwandtes Alkaloid. In den *Ribes*-Arten, spec. *R. rubrum*, findet sich zwar freie Blausäure, aber nur einige Milligramm auf 100 g der Pflanze. In den nicht cultivirten *Rosa*-Arten findet sich eine Cyanverbindung. In dem Embryo des Samens von *Eryobothrya japonica* wurden 40 mg Blausäure auf 100 Thle. glycosidisch gebunden gefunden. In den grünen Theilen von *Aquilegia vulgaris* konnten 1,2 bis 10 mg Blausäure, in Form einer amygdalinartigen Verbindung, nachgewiesen werden. Bei diesen kleinen Quantitäten kann die Giftwirkung der Pflanzen nicht auf die Blausäure zurückgeführt werden. Verfasser schliefst sich der Annahme von Gautier an, dafs die Blausäure in der Pflanze durch Einwirkung von Salpetersäure auf Formaldehyd entsteht: $2NHO_3 + 5CH_2O = 2CNH + 3CO_2 + 5H_2O$, und nimmt an, dafs sie bei dem Aufbau der Eiweifsstoffe betheiligt ist. *Ht.*

A. J. van der Ven. Ueber den Cyanwasserstoff in den Prunaceen[3]). — Die Anwesenheit von Blausäure in Pflanzentheilen von Prunus laurocerasus verräth sich durch die Bildung von Berlinerblau, wenn man Blätter, Zweige u. s. w. zunächst in 5 proc. alkoholische Natronlauge, dann sofort in Ferrosulfat-Ferrichloridlösung und schliefslich nach viertelstündigem Verweilen in der heifsen Eisenlösung in 5 proc. kalte Salzsäure legt. — Blätter enthalten 0,117 bis 0,101 Proc., junge Blätter bis 0,24 Proc., Zweige 0,05 Proc. Blausäure. In jungen Wurzeln ist die Reaction schwach, in der Hauptwurzel stärker. Im Dunkeln verschwindet der Blausäuregehalt entweder ganz oder wird stark reducirt. *Gthr.*

[1]) Patentbl. 19, 27. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 310—313. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 10, 239—241; Ref. Chem. Centr. 69, II, 678.

Marco Soave. Ueber die physiologische Function der Blausäure in den Pflanzen. Versuche über das Keimen der süfsen und der bitteren Mandeln[1]. — Verfasser hat die Mengen des Amygdalins und der Blausäure bei den Mandeln in verschiedenen Stadien der Keimung untersucht. Das Hauptergebnifs der Untersuchung ist, dafs die *Blausäure* als ein Zersetzungsproduct der Reservestoffe der Pflanzen anzusehen ist, und Verfasser findet es wahrscheinlich, dafs dieselbe wieder zum Aufbau von complicirten Stickstoffkörpern verwendet werden kann. Die über den keimenden Mandeln befindliche Luft enthält nicht Blausäure. *Ht.*

Leonard Dobbin. Notiz über die Umsetzung zwischen Cyaniden und Thiosulfaten[2]. In concentrirter Lösung reagiren Kaliumcyanid und Natrium- oder Kaliumthiosulfat mit einander unter Bildung von Sulfit und Thiocyanat, gemäfs der Gleichung: $K_2S_2O_3 + KCN = K_2SO_3 + KCNS$. In der Literatur hat Verfasser keine Angabe über eine derartige Umsetzung gefunden. *Ht.*

L. Gattermann und K. Schnitzspahn. Ueber die Constitution des Sesquichlorhydrats der Blausäure und dessen synthetische Verwendung[3]. — Das *Sesquichlorhydrat der Blausäure*, $2HCN.3HCl$, wurde nach dem Verfahren von Claisen und Matthews[4] durch Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Blausäure und reinem Essigester in Form fester Krusten erhalten. Der Körper ist geruchlos und kaum giftig und hält sich in gut schliefsenden Gläsern im Exsiccator über Schwefelsäure monatelang unverändert. Bei der Einwirkung auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht das *salzsaure Salz des Benzhydrylformamidins*, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali das mit Wasserdämpfen flüchtige, sehr stark basische *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CHNH_2$, liefert. Aus dieser Thatsache und der von Claisen und Matthews aufgefundenen Zersetzung des Sesquichlorhydrats durch Alkohol, wobei neben Chloräthyl und Ameisensäure Formamidin entsteht, folgt, dafs dem Sesquichlorhydrat der Blausäure die Constitution eines *Dichlormethylformamidinchlorhydrats* zuzuschreiben ist: $C\begin{cases}H\\=NH\\NHCHCl_2\end{cases}, HCl$. Das bei der Einwirkung auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende *Benzhydrylformamidinchlorhydrat*, $NH{=}CHNH.CH(C_6H_5)_2, HCl$, liefert mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz,

[1] Ann. chim. farm. 1898, S. 481—498; Staz. sperim. agrar. ital. 31, 501—524. — [2] Chem. News 77, 131. — [3] Ber. 31, 1770—1774. — [4] Ber. 16, 308; JB. f. 1882, S. 372 f.; f. 1883, S. 472.

welches aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 210° krystallisirt. Das freie *Benzhydrylformamidin* bildet weifse, krystallinische Flocken, die bei 118 bis 120° nicht ganz scharf schmelzen. — Beim Kochen des Amidins mit verdünnter Natronlauge entsteht das *Formylbenzhydrylamin*, $O=CHNHCH(C_6H_5)_2$, lange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 131 bis 132°, das von Leukart und Bach[1]) schon aus Benzophenon und ameisensaurem Ammonium erhalten worden ist. Bei längerem Erhitzen mit Natronlauge oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht *Benzhydrylamin* (s. o.). — Die Einwirkung auf Toluol verläuft noch lebhafter wie auf Benzol. Es entsteht *Tolhydrylformamidinchlorhydrat*, aus welchem mit alkoholischem Kali das *Tolhydrylamin*, derbe Nadeln vom Schmelzp. 92°, erhalten wurde. Goldschmidt und Stöcker[2]) haben den gleichen Körper durch Reduction des Tolylketoxims erhalten. Das Amidin lieferte mit Essigsäureanhydrid ein bei 157 bis 158° schmelzendes Acetylderivat, mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung, mit p-Oxybenzaldehyd das bei 187 bis 188° schmelzende *p-Oxybenzyliden-p-tolhydrylamin*, $OH.C_6H_4.CH:N.CH.(C_6H_4CH_3)_2$, weifse Nadeln aus Alkohol. Durch Erwärmen mit Phenylsenföl bildet sich *Phenyl-p-tolhydrylthioharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2S$, Nadeln vom Schmelzp. 171°. — Bei der Einwirkung des Sesquichlorhydrats auf Dimethylanilin (Erhitzen im Oelbade bei 120 bis 130°) entstand nicht die erwartete Leukobase des Auramins, sondern die des Krystallvioletts, das *Hexamethyltriamidotriphenylmethan*, indem das zuerst entstandene Benzhydrylaminderivat noch mit einem dritten Molekül Dimethylanilin reagirt hatte im Sinne der Gleichung: $(CH_3)_2N.C_6H_4$ $\boxed{H + N_2H}.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 = NH_3 + CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$.

Frw.

Jas. Lewis Howe und H. D. Campbell. Einige neue Rutheniumcyanide und das Doppelferrocyanid von Baryum und Kalium[3]). — Die Ruthenocyanide sind den Ferrocyaniden vollkommen analog. *Strontiumruthenocyanid*, $Sr_2Ru(CN)_6$, $15H_2O$, aus Ruthencyanwasserstoff und Strontiumhydrat. Blasse, strohgelbe, längliche, in Wasser leicht lösliche, wahrscheinlich monokline Platten. *Baryumkaliumruthenocyanid*, $K_2BaRu(CN)_6.3H_2O$, erhalten durch Mischung äquivalenter Mengen des Kalium- und Baryumsalzes, krystallisirt in bernsteingelben bis farblosen Rhomboëdern, welche krystallographisch dem entsprechenden *Ferro-*

[1]) Ber. 19, 2129; JB. f. 1886, S. 1634. — [2]) Ber. 24, 2798; JB. f. 1891, S. 910 ff. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 29, 29—33.

cyanid, $K_2BaFe(CN)_6$, $3H_2O$, ähnlich sind. Leicht löslich in Wasser. *Baryumcäsiumruthenocyanid*, $Cs_2BaRu(CN)_6 . 3H_2O$, aus dem Baryumsalz und Cäsiumsulfat, ist schwer löslich in Wasser, krystallisirt in gelblichen bis farblosen mikroskopischen Rhomboëdern. Die Natrium-, Magnesium- und Calciumsalze krystallisiren schwer. Zum Vergleich wurde das *Baryumcäsiumferrocyanid*, $Cs_2BaFe(CN)_6 . 3H_2O$, dargestellt. Es krystallisirt in gelblichweifsen Rhomboëdern, welche krystallographisch gemessen wurden. Alle diese Salze sind nach dem Typus $M'BaM'''(CN)_6 . 3H_2O$($M' = K_2 . Cs_2$; $M''' = Fe, Ru, Os$) zusammengesetzt. *Ht.*

L. Prussia. Untersuchungen über das Mercuricyanid [1]). — Folgende Doppelsalze des Cyanids wurde dargestellt: *Quecksilbercyanid-Quecksilberchlorid*, $Hg(CN)_2 . HgCl_2$, welches durch Lösen der Componenten in ganz wenig Wasser bei 40 bis 50° erhalten wird und in sehr leicht löslichen Octaëdern oder Prismen krystallisirt. *Quecksilbercyanid-Quecksilberbromid*, $Hg(CN)_2 . HgBr_2$, in Alkohollösung bereitet, krystallisirt in schwer löslichen Prismen. *Quecksilbercyanid-Mercurinitrat*, $Hg(CN)_2 . Hg(NO_3)_2$, ein krystallinisches, leicht lösliches Pulver. *Quecksilbercyanid-Mercuriacetat*, $Hg(CN)_2 . Hg(C_2H_3O_2)_2$, durchsichtige Prismen, leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Das Quecksilbercyanid ist kein Elektrolyt, seine Lösung leitet nicht, und es zeigt bei der Molekulargewichtsbestimmung keine Dissociation. — Um Quecksilbercyanid toxicologisch nachzuweisen, wird dasselbe mit Natriumchlorid oder besser Kaliumjodid zersetzt, aus dem Natriumcyanid die Blausäure mit Weinsäure frei gemacht, die letztere abdestillirt und in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen. Ist Schwefelwasserstoff vorhanden, mufs derselbe in besonders beschriebener Weise entfernt werden. *Ht.*

James T. Conroy. Einige weitere Versuche, betreffend die Darstellung von Cyaniden [2]). — Seine früheren Versuche [3]) auf diesem Gebiete fortführend, hat Verfasser ein Verfahren gefunden, um *Ferrocyanid* vortheilhaft aus Rhodaniden darzustellen. Zweckmäfsigstes Ausgangsmaterial ist Calciumrhodanid, welches, in Lösung unter Zusatz von Ferrochlorid mit Eisenfeilspänen auf 140 bis 150° erhitzt, sich nach folgender Gleichung umsetzt: $2KCNS + 2Fe + 2FeCl_2 = 2KCl + Fe(CN)_2 + 2FeS$. Bei Innehaltung gewisser Bedingungen wurde in 51 bis 52 Stunden eine beinahe quantitative Umsetzung erreicht. Zur Ueberführung des

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 113—122. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 98—103. — [3]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1696.

Eisencyanürs in Ferrocyanalkalien wird das Product entweder mit Alkalien ausgezogen, oder das Eisensulfid mit Säuren zersetzt und das rückständige Cyanür mit Alkalien in Lösung gebracht. Wegen der näheren Details des Verfahrens mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Ht.*

James T. Conroy. Ueber Zusammensetzung und Löslichkeit des Natriumferrocyanids [1]). — Die Zusammensetzung des *Natriumferrocyanids* entspricht der Formel: $Na_4Fe(CN)_6 . 10 H_2O$. Die Löslichkeit wurde in einem besonders zu diesem Zwecke construirten Apparate bei Temperaturen zwischen 18 und 98,5° bestimmt und stieg hierbei von 29,5 bis auf 161 Thle. des wasserhaltigen Salzes auf 100 Thle. Wasser. Wie aus einer graphischen Darstellung ersichtlich ist, zeigt das Natriumferrocyanid unter 58° eine etwas kleinere, über dieser Temperatur eine gröfsere Löslichkeit als Kaliumferrocyanid. Weiter hat Verfasser die Krystallisation der Alkaliferrocyanide in Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumchlorid untersucht. *Ht.*

Robert Meldrum. Ferro- und Ferricyankalium als Reagens [2]). — Verfasser berichtet über das Verhalten der Ferro- und Ferricyankaliumlösungen zu Salzen von Molybdän, Cadmium, Silber, Gold, Platin, Quecksilber, Blei und Zink, sowie über die Eigenschaften der entstandenen Niederschläge, ihr Verhalten zu Ammoniak u. s. w. *Ht.*

L. de Koningh. Bestimmung von Ferrocyan [3]). — Das Verfahren beruht darauf, dafs die *Ferrocyanide* durch Kalilauge zersetzt werden und Kaliumferrocyanid bilden; das letztere wird durch Schmelzen mit Salpeter und Soda völlig oxydirt und das Eisenoxyd bestimmt. Die Probe wird mit Kalilauge erhitzt, so dafs auf 1 Thl. Ferrocyanid etwa 10 Thle. festes Kali kommen. Aus der erkalteten Lösung wird eine gewisse Menge abpipettirt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Dann wird so viel Soda zugesetzt, dafs auf 1 Thl. Salpeter 1 Thl. Natriumcarbonat kommt; das Ganze wird getrocknet und im Platintiegel geschmolzen. Nach Auslaugen mit Wasser bleibt das Eisenoxyd zurück. Es ist rathsam, dasselbe in Salzsäure zu lösen und wieder mit Ammoniak zu fällen. 19 Thle. Eisenoxyd entsprechen 100 Thln. krystallisirtem Ferrocyankalium. — Für Gemische von Berlinerblau mit Bleigelb werden specielle Anweisungen bei dem analytischen Verfahren gegeben. Enthält das käufliche Berlinerblau, wie es

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 103—106. — [2]) Chem. News **78**, 269—270. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 463—464.

bisweilen der Fall ist, Thonerde, so ist eine genaue Bestimmung der Blaufarbe kaum möglich. *Ht.*

Guido Gigli. Ueber die Wirkung des Kohlensäureanhydrids auf Eisencyankalium [1]). — Verfasser hat gefunden, dafs, entgegen der allgemeinen Annahme, die Alkalisalze des Ferro- und Ferricyans durch Kohlensäure zersetzt werden können. Leitet man durch eine wässerige kalte Lösung von *Ferrocyankalium* Kohlensäure, so macht sich nur eine schwache Trübung bemerkbar. Erhitzt man aber die Lösung, so scheidet sich ein schwach grünlicher Niederschlag aus. Die Lösung enthält Cyanwasserstoff. Diese Zersetzung ist indessen immer unvollkommen. Der Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung, wie der bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Blutlaugensalz gebildete Körper. Die von Fresenius angegebene Methode zur Erkennung des Cyankaliums im Ferrocyankalium, welche auf der Behandlung mit Kohlensäure und Prüfung auf Cyanwasserstoff beruht, ist also nicht anwendbar. *Ht.*

W. Authenrieth. Ueber die Einwirkung schwacher Säuren auf Ferrocyankalium [2]). — Die in vorstehendem Referat erwähnte Beobachtung von Gigli ist schon im Jahre 1892 vom Verfasser gemacht worden. Verfasser hat gefunden, dafs Ferrocyankalium in Lösung von den verdünntesten Mineralsäuren und verschiedenen organischen Säuren schon bei längerem Stehen in der Kälte theilweise zersetzt wird, von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aber erst in der Wärme. Bei Einwirkung der ersteren tritt die Zersetzung bei 72° ein. Auch Acetessigester, saure Nitroparaffine, Phenole u. s. w. wirken zersetzend auf Blutlaugensalz ein. Der hierbei gebildete Niederschlag ist Ferrocyankalium-Ferrocyanid, $FeK_2[Fe(CN)_6]$. *Ht.*

J. A. Muller. Ueber eine synthetische Bildungsweise des Kaliumcarbonylferrocyanids [3]). — Das *Kaliumcarbonylferrocyanid* [4]), $K_3Fe(CN)_5CO$, läfst sich aus Ferrocyankalium in Lösung und Kohlenoxyd gewinnen nach der Gleichung: $K_4Fe(CN)_6 + CO + 2H_2O = K_3Fe(CN)_5CO + NH_3 + HCO_2K$. Die Reaction findet allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Bei 60 bis 65° beträgt die Menge der gebildeten Verbindung nach 30 Stunden 4 Proc. der angewandten Menge Ferrocyanid. Bei 130° wurden nach 48 Stunden 90 Proc. gewonnen. Die angewandten Lösungen enthielten 200 g Ferrocyankalium auf 1 Liter

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 775—776. — [2]) Daselbst, S. 866—867. — [3]) Compt. rend. 126, 1421—1423. — [4]) Daselbst 124, 992, 1887.

Wasser und wurden in Gegenwart von etwas mehr als der äquimolekularen Menge Kohlenoxyd in geschlossenen Gefäſsen stehen gelassen. Durch Fällen mit Kupferacetat entsteht die Verbindung $Cu_3Fe_2(CN)_{10}(CO)_2$. Durch Bleisalze wird das Kaliumcarbonylferrocyanid nicht gefällt. *Ht.*

R. Lespieau. Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Epichlorhydrin [1]). — Beim Erhitzen von Epichlorhydrin (150 g) mit Blausäure (70 g) 60 Stunden auf 60° erhielt Verfasser das Nitril, $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CN$, ein schwach gelbliches Oel, welches unter 20 mm Druck bei 140° siedet. Durch Alkohol und Salzsäure wird es in einen Ester, $C_6H_{11}ClO_3$, übergeführt. *Ht.*

Paul Lemoult. Ueber die Isocyansäureäther und die Bildungswärme der flüssigen Cyansäure [2]). — Die Alkylester der Isocyansäure wurden erhalten durch Erhitzen von Kaliumcyanat mit alkylschwefelsaurem Natrium. Die Ausbeute ist gering. Das *Methylisocyanat*, $CO.NCH_3$, siedet bei 40° und polymerisirt sich auſserordentlich leicht. Die molekulare Verbrennungswärme beträgt bei constantem Volumen 268,9 Cal., bei constantem Druck 269,3 Cal. und die Bildungswärme + 22,8 Cal. Das weit beständigere *Aethylisocyanat*, $CO.NC_2H_5$, siedet bei 60°. Die entsprechenden calorimetrischen Zahlen sind hier 424,2, 424,4 und + 31 Cal. Die Differenz in der Verbrennungswärme beträgt also 155 Cal., woraus sich die wahre Homologie der beiden Ester ergiebt. Ist die freie Cyansäure ein Carbimid, so berechnet sich ihre Verbrennungswärme aus der des Methylesters nach der Gleichung: 269,3 Cal. — 161,3 Cal. = 108 Cal. *Ht.*

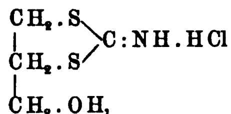
James Walker u. John K. Wood. Darstellung von festem Ammoniumcyanat [3]). — Beim Einleiten von Cyansäuredampf in trockenes Ammoniak haben Liebig und Wöhler ein Product erhalten, das sie als basisches Ammoniumcyanat ansprachen. Dasselbe scheint aber ein Gemisch von normalem Cyanat mit Harnstoff und Cyamelid gewesen zu sein. Das unter den nämlichen Bedingungen gebildete Cyanat wird nämlich durch die Reactionswärme zum Theil zersetzt. Rein wird das Salz erhalten, wenn eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Aether allmählich zu einer ätherischen Cyansäurelösung bei — 20° zugesetzt wird. Der ausgeschiedene gelatinöse Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $HN_4.CNO$, giebt mit Silbernitrat Silbercyanat und enthält weder Cyamelid, noch Harnstoff. Das Salz schmilzt

[1]) Compt. rend. 127, 965—966. — [2]) Daselbst 126, 43—45. — [3]) Chem. News 77, 209—210.

zwischen 76 und 80°, dabei in Harnstoff übergehend. Schon bei 61° ist nach fünfstündigem Erwärmen die Umwandlung in Harnstoff eine vollständige. Bei 43° sind nach 20 stündigem Erhitzen 28 Proc. des Cyanats in Harnstoff verwandelt. Bei dieser Umwandlungsreaction bilden sich anscheinend immer etwas Ammoniak und Cyamelid. *Ht.*

Oechsner de Coninck. Ueber zwei Arten der Zersetzung einiger Sulfocyansäureester [1]). — Beim Erwärmen mit Calcium- oder Natriumhypochlorit zersetzt sich das *Methylsulfocyanat* in Methylschwefelsäure und Kohlensäure: $2\,CNSCH_3 + H_2O + 9\,O = 2\,N + 2\,CH_3.SO_3H + 2\,CO_2$. Auf *Aethylrhodanat* wirkt Chlorkalk unter Bildung von Aethylschwefelsäure, während Natriumhypochlorit nach der Gleichung: $2\,CNSC_2H_5 + 2\,Na_2O + 4\,O = 2\,C_2H_5.SO_3Na + 2\,CNNa$ reagirt. Zugleich bildet sich durch Alkalieinwirkung auf Aethylrhodanat Aethyldisulfid, Natriumcyanid und Natriumcyanat. *Methylenrhodanat* verhält sich Chlorkalk gegenüber wie der Methylester und Natriumhypochlorit gegenüber wie der Aethylester. In beiden Fällen bildet sich Methylendisulfosäure. *Amylrhodanat* wird durch die Hypochlorite schwer angegriffen und in geringer Menge in Amylsulfit übergeführt. *Ht.*

Wilber Dwight Engle. Einwirkung von Thiocyanaten auf aliphatische Chlorhydrine [2]). — Thiocyanderivate der mehrwerthigen Alkohole waren nicht bekannt. Verfasser suchte solche zu gewinnen durch Umsetzung zwischen Chlorhydrinen und Kaliumthiocyanat. Die aus Monochlorhydrin, α,γ-Dichlorhydrin und dessen Acetylderivat resultirenden Thiocyanate sind sehr unbeständig und konnten nicht isolirt werden. Dagegen wurde aus α,β-Dibromhydrin (aus Allylalkohol gewonnen) durch achtstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Kaliumthiocyanat auf 110 bis 115° ein Oel erhalten, welches zwar nicht analysirt wurde, aber als das betreffende *Dithiocyanat* anzusehen ist. Es liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das Hydrochlorid des *Iminomethanpropylalkoholdisulfids*,



welches aus Alkohol in durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen sich ausscheidet. Das aus Acetyl-$\alpha_1\beta$-dibromhydrin ge-

[1]) Compt. rend. 126, 838—840. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 50, 668—678.

wonnene *Acetodithiocyanhydrin* ist ein roth gefärbtes, nicht unzersetzt destillirbares Oel. Mit Epichlor- und Epibromhydrin reagirt Kaliumthiocyanat verhältnifsmäfsig leicht. Bei 40 bis 50° ist die Reaction in einigen Stunden beendet. Das *Epithiocyanhydrin*, $CH_2.CH.CH_2.SCN$, ist ein klares, roth gefärbtes, nach
\O/
Knoblauch riechendes Oel, welches nicht destillirbar ist. Beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff liefert die Verbindung kein Thiocarbonat. Dagegen reagirt sie beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° unter Bildung von *Epihydrinmethylsulfinjodid*, $CH_2.CH$
\O/
$.CH_2(CH_3)_2SJ$, farblose, monokline Platten, die bei 195 bis 200° schmelzen. *Ht.*

Otto Förster. Untersuchung über die Futtermittel des Handels. Rapskuchen [1]. — Die Abhandlung enthält wesentlich eine Zusammenstellung und Besprechung der chemischen Zusammensetzung der hierher gehörigen Producte und der Nährstoffe derselben. Auch ihr Gehalt an *Senföl* bildenden Bestandtheilen wird besprochen. Zur quantitativen Bestimmung des Senföles hat Verfasser eine vereinfachte Methode angewandt und giebt die Resultate seiner diesbezüglichen Versuche an, welche sich auf die Senfölausbeute von Cruciferensämereien und deren Rückständen beziehen. Schliefslich werden Thierversuche über die physiologische Wirkung des Senföl liefernden Futters mitgetheilt. *Ht.*

E. Haselhoff. Die Bestimmung des Senföles [2]. — Verfasser hat vergleichende Untersuchungen nach den für diesen Zweck empfohlenen Verfahren von Förster, Schlicht und Passon angestellt. Aus dem Stickstoffgehalt einer Handelswaare wurde zunächst die Menge des darin enthaltenen reinen Senföles bestimmt, dann wurde der Gehalt nach den drei angegebenen Methoden ermittelt. Dabei wurde gefunden, dafs diese im Wesentlichen gleich brauchbare Ergebnisse liefern. Die Schlicht'sche Vorschrift wurde dahin abgeändert, dafs an Stelle von Kaliumpermanganatlösung zum Auffangen des überdestillirten Senföles Bromwasser verwendet wurde; die Zahlen fallen dadurch etwas höher aus. Ferner wurden Raps und Rübsamen auf ihren Senfölgehalt nach den Vorschriften von Schlicht und Passon untersucht. Auch hier zeigte sich wieder eine genügende Uebereinstimmung. Es konnte beobachtet werden, dafs es gleichgültig

[1]) Landw. Vers.-Stat. 50, 371—447. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genufsm. 1, 235—239.

ist, ob die Substanz frisch oder entfettet der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wird. Die Angabe von Schuster und Mecke[1]), wonach sich nach dem Erhitzen der gemahlenen Samen auf 70° eine gröfsere Ausbeute an Senföl ergiebt, konnte nicht bestätigt werden; es wird diese abweichende Beobachtung darauf zurückgeführt, dafs vielleicht die Zersetzlichkeit der Senföl gebenden Aetherschwefelsäuren verschieden ist. *Smdt.*

Gunner Jörgensen. Ueber Entwickelungsbedingungen und Zusammensetzung von flüchtigen Senfölen aus den Samen der Cruciferen[2]). — Verfasser benutzte zur Untersuchung Handelsfutterkuchen, welche aus einheimischen und fremden Brassica-Arten bestanden und theils Sinapis-, Eruca- oder Erysimumsamen enthielten; daneben gelangten auch Samen rein gezüchteter Cruciferen zur Untersuchung. Den Handelsprefskuchen wurde zur Beschleunigung der Reaction noch Myrosin zugesetzt. Die Menge des *Senföles* wurde in der Weise bestimmt, dafs das Destillat in Ammoniak aufgefangen und der Stickstoffgehalt des dabei gebildeten Thiosinamins nach Kjeldahl ermittelt wurde. Die Samen von Sinapis arvensis und Erysimum orientale gaben gar kein Senföl, und aus den Destillaten von Brassica glauca und Brassica dichotoma wurde mit Ammoniak Crotonylthioharnstoff gewonnen. *Kühn.*

Diazo- und Hydrazoverbindungen.

H. von Pechmann. Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine[3]). — Bei der Darstellung von *Diazomethan* aus Nitrosomethylurethan und alkoholischem Kali erhält man nur die Hälfte der berechneten Menge, ohne dafs ein Theil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden kann. Nitrosoäthylurethan lieferte nur 20 Proc. Diazoäthan, während Phenyldiazomethan auf analogem Weg überhaupt nicht zu erhalten war. Dies findet seine Erklärung darin, dafs folgende Nebenreactionen stattfinden. I. Spaltungsreactionen: Nitrosomethylurethan wird durch Alkalien in dreierlei Weise verseift. Bei der Hauptreaction wird Carbäthoxyl unter Bildung von primärem Aethylcarbonat und Nitrosomethylamin, bezw. Diazomethan abgespalten. Bei den Nebenreactionen findet einerseits Abspaltung der Stickoxydgruppe unter

---

[1]) Chemikerzeit. 16, 1954; JB. f. 1892, S. 2784 f. — [2]) Biederm. Centr. 27, 697—699. — [3]) Ber. 31, 2640—2646.

Bildung von salpetriger Säure und Urethan, andererseits Abspaltung beider Acyle unter Bildung von primärem Carbonat, salpetriger Säure und Methylamin statt. Die Hauptreaction tritt auch mit Benzylamin ein, wobei Benzylurethan, Alkohol und Stickstoff auftreten. Die Nebenreactionen sind bequem am Nitrosobenzoylbenzylamin zu verfolgen, welches theils in Benzoylbenzylamin und Aethylnitrit, theils in Benzoësäure, Aethylnitrit und Benzylamin zerfällt. Daneben entsteht durch Spaltung Stickstoff und Benzylbenzoat. II. Secundäre Reactionen des Diazomethans: *Diazomethan* zerfällt zum Theil in Stickstoff und Aethylen (analog dem von Curtius beschriebenen Uebergang des Diazoessigesters in Fumarsäureester), andererseits wirkt es auf primäres Aethylcarbonat und auf Methylalkohol und bildet Aethylmethylcarbonat, bezw. Dimethyläther. Experimenteller Theil. Die Versuche, unmittelbar Stickstoff aus Diazomethan durch Erwärmen abzuspalten, führten bei 200° zu heftigen Explosionen. Auch durch die Gegenwart von Kupferpulver, Platinmohr, Lithium u. s. w. konnte die Reaction nicht im gewünschten Sinne beeinflufst werden. *Nitrosoäthylurethan*, wie die entsprechende Methylverbindung [1]) dargestellt, ist ein lachsfarbiges Oel vom spec. Gew. 1,0735 bei 15°. Siedep. 90° bei 42 mm, 86° bei 36 mm. Beim Erwärmen der ätherischen Lösung des Körpers mit methylalkoholischem Kali destillirt *Diazoäthan* ab, welches sich im Verhalten vom Diazomethan nicht unterscheidet, in ätherischer Lösung jedoch etwas dunkler gefärbt ist. — Aus molekularen Mengen Nitrosoäthylurethan und Benzylamin, in Aether gelöst, entsteht unter lebhafter Stickstoffentwickelung *Benzylurethan* in 80 Proc. der berechneten Menge. Es destillirt bei 262 bis 264° und erstarrt zu weifsen Krystallen, welche bei 44° schmelzen und aromatisch riechen. Der Körper entsteht auch aus Benzylamin und Chlorameisensäureester in Gegenwart von Natronlauge. Durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die kalte, ätherische Lösung des Benzylurethans entsteht *Nitrosobenzylurethan*, ein rothgelbes, nicht destillirbares Oel. In Alkohol gelöst, liefert diese Verbindung mit einem Tropfen methylalkoholischem Kali unter stürmischer Stickstoffentwickelung *Stilben* und *Benzylmethyläther*, ein bei 167 bis 178° übergehendes Oel von eigenthümlichem Geruch. Wird Stickstofftrioxyd in die kalte, ätherische Aufschwemmung von Benzoylbenzylamin eingeleitet, so entsteht *Nitrosobenzoylbenzylamin*, welches in concentrirter Lösung beim Erwärmen explodirt und rosastichige Prismen

[1]) Ber. 28, 856; JB. f. 1895, S. 1489.

vom Schmelzp. 46 bis 47° bildet, die am Licht allmählich grün werden. Beim Aufbewahren zerfliefsen die Krystalle und zerfallen in Stickstoff und Benzylbenzoat; durch alkoholisches Kali tritt zwar Zersetzung ein, aber Phenyldiazomethan konnte nicht nachgewiesen werden. Beim Erwärmen mit Alkohol bilden sich Benzoësäure, *Phenyldiazomethan*, welches theils als *Benzyläthyläther* (Siedep. 184 bis 186°), theils als *Benzylbenzoat* (Siedep. 323°) auftritt, salpetrige Säure, *Benzoylbenzylamin* (Schmelzp. 105°) und *Benzylamin*. *Frw.*

Th. Curtius. Diazoacetonitril, $N_2:CH.CN$[1]. *Methylenamidoacetonitril*[2] liefert, mit etwas mehr als der einem Molekül Chlorwasserstoff entsprechenden Menge alkoholischer Normal-Salzsäure heftig geschüttelt, *salzsaures Amidoacetonitril*, $HCl.NH_2.CH_2.CN$. Das Salz wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt, färbt sich bei 135° allmählich röthlich, bei 155° rothbraun und schmilzt bei 165° unter Schwärzung und Zersetzung. Mit gesättigter alkoholischer Salzsäure entsteht aus dem Methylenamidoacetonitril das *Glycinimidoätherbichlorhydrat*, $HCl.NH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH.HCl$, schneeweifse, flimmernde Blättchen, die bei 165° gelbbraun werden und je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit zwischen 170 und 188° unter Gasentwickelung schmelzen. — *Diazoacetonitril* kann aus salzsaurem Amidoacetonitril nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden, wie Diazoessigester aus salzsaurem Glycinester. Die Temperatur ist dabei möglichst tief zu halten. Die Umsetzung dauert mehrere Tage. Schwefelsäure beschleunigt den Verlauf der Reaction, bedingt aber eine Verunreinigung des Reactionsproductes. Diazoacetonitril ist eine orangegelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Acetonitril erinnerndem Geruch, der aber sehr bald die Schleimhäute stark reizt. Siedep. bei 46,5° unter 14 bis 15 mm Druck. Erstarrungspunkt unter —18°. An der Luft bräunt sich das Nitril schon nach mehreren Stunden und verharzt später unter schwacher Blausäureentwickelung. Es verbrennt mit grofser, leuchtender Flamme und giebt in Berührung mit gepulvertem Kupferoxyd eine heftige Explosion. Auch das Quecksilbersalz ist explosiv und wird durch verdünnte Säuren und Jod unter heftiger Stickstoffentwickelung zersetzt. Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge entsteht eine tiefbraune Lösung. — Aus salzsaurem Glycinimidoäther wurde mittelst Natriumnitrit ohne Schwefelsäurezusatz der *Diazoessigester*, $N_2:CH.COOC_2H_5$, in befriedigender

[1] Ber. 31, 2489—2492. — [2] Ber. 27, 59; JB. f. 1894, S. 1054.

Ausbeute erhalten. Er lieferte das charakteristische Dijodacetamid. *Frw.*

C. Harries und T. Haga. Ueber die Methylirung des Hydrazinhydrats[1]). — Nach v. Rothenburg[2]) wird Methyljodid durch Hydrazin selbst in verdünnter alkoholischer Lösung unter energischer Reaction in Jodwasserstoff und Aethylen gespalten. Durch Anwendung des von E. Fischer[3]) zur Methylirung des harnsauren Kaliums benutzten Verfahrens gelangten die Verfasser zu methylirten Hydrazinen. Wenn man 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Aetzkali in verdünnter wässeriger Lösung mit etwas mehr als 3 Mol. Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schüttelmaschine bewegt, so tritt nach fünf bis sechs Stunden neutrale Reaction ein, und Fehling'sche Lösung wird nicht mehr reducirt. Die wässerige Lösung enthält dann nur Kaliumjodid und *Trimethylazoniumjodid*, entsprechend der Gleichung: $N_2H_4 + 3CH_3J + 2KOH = 2H_2O + 2KJ + H_2N.N(CH_3)_3J$. Das Azoniumjodid ist in Wasser viel weniger löslich als Jodkalium und kann von diesem durch Krystallisation getrennt werden. Es krystallisirt in salmiakähnlichen, gefiederten Blättern, schmilzt unter Zersetzung gegen 235° und löst sich etwas in kochendem Aethyl- und Amylalkohol. *Trimethylazoniumchlorid*, $H_2N.N(CH_3)_3Cl$, aus dem Jodid mit Chlorsilber bereitet, ist eine hygroskopische, weifse Masse. Das aus dem Jodid mit Silberoxyd und Wasser dargestellte *Trimethylazoniumhydroxyd* erstarrt im Exsiccator zu einer weifsen, strahligen Masse, die stark alkalisch reagirt, begierig Kohlensäure anzieht und Fehling'sche Flüssigkeit nicht reducirt. Bei der trockenen Destillation (im Vacuum unter 150 mm Druck) zersetzt es sich nicht glatt; aufser dem erwarteten *as-Dimethylhydrazin*[4]) wurden auch *Dimethylamin*, *Ammoniak* und eine noch nicht isolirte, die Augen sehr stark angreifende *Substanz* gebildet. *as-Dimethylhydrazinoxalat*, $(CH_3)_2N.NH_2, C_2H_2O_4$ fällt beim Vermischen ätherischer Lösungen seiner Bestandtheile als weifser Niederschlag aus; es löst sich in ungefähr 45 Thln. siedendem Alkohol, krystallisirt in dünnen, langen Platten und schmilzt bei 142 bis 143°. — Wenn das Trimethylazoniumhydroxyd mit überschüssigem Methyljodid und Kalilauge geschüttelt wird, so geht es in Trimethylazoniumjodid über. Letzteres wird beim Erhitzen mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 110° kaum verändert; bei 125 bis 130° entstehen Tetramethylammoniumjodid

[1]) Ber. 31, 56—64. — [2]) JB. f. 1893, S. 1938. — [3]) JB. f. 1897, S. 1646. — [4]) Renouf, JB. f. 1880, S. 567.

und brennbare Gase, etwa nach der Gleichung: $H_2N.N(CH_3)_3J + CH_3J = N(CH_3)_4J + N + J + 2H$. — Beim Schütteln von überschüssigem Hydrazinhydrat in wässeriger Lösung ohne Kali mit Methyljodid unter Abkühlung wird hauptsächlich *Methylhydrazin* neben wenig as-Dimethylhydrazin gebildet; herrscht das Methyljodid vor, so entstehen *Trimethylazoniumjodid* und Hydrazoniumjodid. — Von Verbindungen des Methylhydrazins werden folgende beschrieben: *Methylhydrazinoxalat*, $8N_2H_3(CH_3)$, $7C_2H_2O_4$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 166° schmelzen, sich leicht in Wasser und fast nicht in absolutem Alkohol lösen. Das Salz reagirt sauer und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. *Tribenzalmethylhydrazin* $C_6H_5.CH:N.N(CH_3).CH(C_6H_5).(CH_3)N.N:CH.C_6H_5$ scheidet sich beim Schütteln einer wässerigen Lösung von 2 Mol. Methylhydrazin mit 3 Mol. Benzaldehyd als feste Masse ab, wovon 1 g sich in 11 bis 12 ccm siedendem Petroleumäther löst und daraus in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzp. 109° krystallisirt. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung, wird aber von verdünnter Salzsäure bei geringem Erwärmen in die Componenten gespalten. *Benzalmethylhydrazin* $C_6H_5.CH:N.NH(CH_3)$ wurde neben der vorausgehenden Verbindung bei der Behandlung gleicher Moleküle Methylhydrazin und Benzaldehyd erhalten. Es löst sich viel schwerer in Petroleumäther und krystallisirt aus Alkohol in dicken Platten vom Schmelzp. 179°. — Beim Schütteln von Dikaliumdiformylhydrazin[1]) $CHO.NK.NK.CHO$ in wässeriger Lösung mit Methyljodid wird ein grofser Theil der Formylverbindung in ameisensaures Kalium und Hydrazin gespalten und dadurch die Reaction complicirt. Unter bestimmten, im Original nachzusehenden Bedingungen gelingt es aber doch, aus den Reactionsproducten *Diformyldimethylhydrazin* als gelben Syrup zu isoliren. Dieser geht bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure in das Hydrochlorid des Dimethylhydrazins über. Das daraus freigemachte *sym.-Dimethylhydrazin* $CH_3.NH.NH.CH_3$ siedet bei 50 bis 65°. Das *Oxalat* desselben $(.NH.CH_3)_2C_2H_2O_4$ krystallisirt aus absolutem Alkohol, wovon es in der Siedehitze 60 Thle. zur Lösung braucht, in flachen Säulen vom Schmelzp. 132°. Das Salz reducirt Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen. *O. H.*

---

[1]) Vgl. Harries, JB. f. 1894, S. 1243; Harries und Klamt, Ber. 28, 503; JB. f. 1895, S. 1498.

Arsenverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

A. Partheil und E. Amort. Hexaalkyldiarsoniumverbindungen [1]). — Erhitzt man das aus einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung mit Arsenwasserstoff erhaltene Arsenquecksilber [2]) mit dem doppelten Gewicht Alkyljodid im Rohr auf 180°, so entsteht als Hauptmenge der Umsetzung, die noch nicht in allen Einzelheiten erforscht ist, das *Quecksilberjodiddoppelsalz* des betreffenden *Hexaalkyldiarsoniumjodids.* Chlorsilber führt diese Verbindungen in die entsprechenden Quecksilberchloriddoppelsalze über, während feuchtes Silberoxyd das freie *Hexaalkyldiarsoniumhydroxyd* liefert, welches indessen rein nicht erhalten werden konnte. Die Propylbase zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum. Im Destillat scheiden sich Krystalle von *Propylkakodylsäure* aus. Das *Hexamethyldiarsoniumjodidquecksilberjodid*, $As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2$, bildet gelbe Krystallblättchen vom Schmelzp. 184°. Das Jodid selbst schmilzt bei 171° unter Zersetzung. Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $As_2(CH_3)_6Cl_2 + 2HgCl_2$, bildet weiſse Nadeln vom Schmelzp. 211°, das Platinsalz, $As_2(CH_3)_6Cl_2 + PtCl_4$, gelbe Krystalle, die bei 245° schwarz werden, bei 255° aber noch nicht schmelzen. — *Hexaäthyldiarsoniumjodidquecksilberjodid*, $As_2(C_2H_5)_6J_2 + 2HgJ_2$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 112°, das entsprechende Quecksilberchloriddoppelsalz weiſse, bei 137° schmelzende Nadeln und das Platinsalz, $As_2(C_2H_5)_6PtCl_6$ gelbe Krystalle vom Schmelzp. 237°. Das Chlorid, $As_2(C_2H_5)_6Cl_2$, bildet zerflieſsliche Nadeln, das entsprechende Jodid weiſse, bei 162° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. — *Hexapropyldiarsoniumjodidquecksilberjodid*, $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgJ_2$, krystallisirt in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 120°, das entsprechende Quecksilberchloriddoppelsalz in langen, bei 169° schmelzenden Nadeln und das Platinsalz, $As_2(C_3H_7)_6PtCl_6$, in gelben Blättchen und in rothgelben Säulen vom Schmelzp. 189°. Aus dem ersten Salz bildet Chlorsilber die Quecksilberchloridverbindung des Hexapropyldiarsoniumjodids, $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgCl_2$, weiſse, atlasglänzende Nadeln, während Silberoxyd die Diarsoniumbase, $As_2(C_3H_7)_6(OH)_2$, abscheidet. Das Jodid, $As_2(C_3H_7)_6J_2$, weiſse, hygroskopische Krystalle, schmilzt bei 150° unter Zersetzung. — *Hexaisopropyldiarsoniumjodidquecksilberjodid*, $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2HgJ_2$, bildet gelblich weiſse Nadeln vom Schmelzp. 114°, die

[1]) Ber. 31, 596—598. — [2]) Daselbst, S. 594—595.

entsprechende Quecksilberchloriddoppelverbindung schmilzt bei 171°, und das Platinsalz, $As_2(C_3H_7)_6PtCl_6$, gelbe Krystalle, bei 211°. Das Jodid, $As_2(C_3H_7)_6J_2$, krystallisirt in nadelförmigen, weifsen Krystallen und schmilzt bei 150° unter Bräunung; das Chlorid ist hygroskopisch. — *Hexabutyldiarsoniumjodidquecksilberjodid*, $As_2(C_4H_9)_6J_2 + 2HgJ_2$, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 109°, die entsprechende Quecksilberchloriddoppelverbindung wurde nur ölig erhalten. Die gelben Krystalle des Platindoppelsalzes, $As_2(C_4H_9)_6PtCl_6$, schmelzen bei 147°. Das Jodid, $As_2(C_4H_9)_6J_2$, bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Das Chlorid ist farblos und hygroskopisch. *Frw.*

I. Kondakoff. Bemerkung [1]). — Verfasser theilt aus Anlafs der im Decemberprotocoll der Sitzung der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft erschienenen Mittheilungen von Simonowitsch und von Menschutkin über Arbeiten zur Bereitung zinkorganischer Verbindungen mit, dafs unter seiner Leitung vom Jahre 1894 an ähnliche Arbeiten ausgeführt werden. Zur Bereitung der Halogenzinkmonoalkyle und Dihalogenzinkalkyle wendet Verfasser lange Zinkfeile an, die mit Schwefelsäure behandelt und mit Wasserstoff reducirt sind. Eine theoretische Erörterung der mit diesen Verbindungen vorgenommenen, bis jetzt noch nicht abgeschlossenen Arbeiten findet sich in den Warschauer Universitätsberichten für 1894. *Tit.*

K. A. Hofmann. Ueber Oxymercarbide [2]). — Beim Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit Sprit bei Gegenwart von etwas Natronlauge entsteht eine noch nicht beschriebene Verbindung von der Formel: $C_2Hg_6O_4H_2$, die sich vom Aethan ableiten läfst durch vollständigen Ersatz der sechs Wasserstoffatome gegen HOHg-Gruppen und zweimaligen darauf folgenden Wasseraustritt. Verfasser bezeichnet solche durch Quecksilber vollständig substituirte Wasserstoffverbindungen als „Mercarbide“. Das *Oxyhexamercarbid*, $C_2Hg_6O_4H_2$, ist eine Base, die wohlgekennzeichnete Salze liefert. Auffallend ist die grofse Beständigkeit gegen starke Säuren, Schwefelwasserstoff, Königswasser und auch Cyankaliumlösung. Bei 230° explodirt die Base mit furchtbarer Gewalt. Auch Paraldehyd liefert mit Quecksilberoxyd und wässeriger Natronlauge in geringer Menge, aber ziemlich rein, die Base, welche ein schön citronengelbes, am Lichte grau werdendes Pulver darstellt. — Das Nitrat, $C_2Hg_6O_4H_4(NO_3)_2$, entsteht beim Erwärmen mit

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 415—418. — [2]) Ber. 31, 1904—1909.

10 proc. Salpetersäure und ist eine gelbstichig weifse, krystallinische Masse, die bei trockenem Erhitzen sich ohne Explosion zersetzt. Natronlauge bildet aus dem Salz die explosive Base zurück. — Das Sulfat, $C_2Hg_6O_4H_4(SO_4H)_2$, entsteht beim Erhitzen mit 20 proc. Schwefelsäure als weifses, feinkrystallinisches Pulver. — Das Pikrat verpufft beim Erhitzen. — Kalte Salzsäure bildet aus der Base das Chlorid, $C_2Hg_6Cl_6$, das nicht explosiv ist und durch geeignete Behandlung mit Natronlauge wieder in die Base zurückverwandelt wird. — Das *Oxymercarbid des Aethans* ist auch aufserordentlich beständig gegen kochende Cyankaliumlösung. Nach einstündigem Erhitzen wird das gelbe, lichtempfindliche Cyanid, $C_2Hg_4(CN)_2$, gebildet, während z. B. das Quecksilberacetylid in kürzester Zeit zu Quecksilbercyanid und Acetylen zerlegt wird. — Propylalkohol wirkte bei Gegenwart von Natronlauge ähnlich auf das Quecksilberoxyd wie der Aethylalkohol. Es entstand eine gelbe, gegen Ammoniak und Natronlauge beständige, beim Erhitzen heftig explodirende Verbindung, die mit Cyankaliumlösung gleichfalls ein gelbes Cyanid lieferte. Aceton lieferte unter ähnlichen Bedingungen einen weifslichen Körper, dessen Nitrat, $C_3Hg_3H_6O(NO_3)_2$, mit Natronlauge ein explosives gelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_3Hg_3H_7O_3$ gab. *Frw.*

K. A. Hofmann. Reaction von Acetaldehyd und Acetessigester mit Mercurinitrat[1]). — Nach Kutscherow[2]) liefert Acetylen beim Erwärmen mit Wasser und Quecksilberbromid durch Aufnahme von Wasser *Acetaldehyd.* Die gleiche Fähigkeit eines Mercurisalzes, an Acetylen Wasser anzulagern, haben auch Travers und Plimpton[3]) beobachtet. Verfasser hat aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Mercurinitratlösung sowohl durch Acetylen, als auch durch Aldehyd einen weifsen, krystallinischen Körper, $C_2Hg_2NO_4H$, erhalten, dessen Formel noch nicht sicher ist, dessen Verhalten gegen Natronlauge aber einen Einblick in den Bildungsvorgang des *Oxymercarbids*[4]) gewährt. In schönen Krystallen entsteht der gleiche Körper, wenn man, statt Acetylen einzuleiten, zu der genannten Quecksilbersalzlösung eine Aldehyd-Alkoholmischung unter Schütteln giebt und 14 Tage im Dunkeln stehen läfst. Es scheiden sich dann farblose, doppeltbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von gerader Auslöschung und drusiger Vereinigung aus. Aus dem Filtrat wird durch Salz-

[1]) Ber. 31, 2212—2218. — [2]) Ber. 14, 1540; JB. f. 1881, S. 346; f. 1882, S. 398. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 265; JB. f. 1894, S. 752. — [4]) Pharm. Centr.-H. 37, 606.

säure Calomel gefällt. Der Körper verpufft beim Erhitzen, giebt mit heifser, verdünnter Salzsäure Aldehyd und entwickelt beim Erhitzen mit Cyankalium-Natronlauge einen starken Geruch nach verharzendem Aldehyd. Beim Kochen mit alkoholischer Hydrazinhydratlösung entweicht ein Theil des Stickstoffs; nebenbei wird etwas Aethylen gebildet. Bei der Einwirkung von Jodäthyl in Aetherlösung entsteht ein in Wasser, Jodkaliumlösung und in verdünnter Salpetersäure unlöslicher, sehr lichtempfindlicher Körper, der beim Erhitzen stark aufschwillt und neben viel Kohle ein Sublimat von Quecksilberjodid bildet. Bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht eine farblose Lösung und der Rückstand eines Gemisches verschiedener Verbindungen mit metallischem Quecksilber, aus welchem das explosive *Oxymercarbid*, $C_2Hg_6O_4H_2$, erhalten werden kann. Aus der farblosen Lösung dagegen wird durch Salpetersäure ein weifses Nitrat, $C_2Hg_3NO_6H$, durch Salzsäure ein Chlorid, $C_2Hg_3Cl_3O_2H$, und durch Kohlensäure ein Carbonat gefällt. In diesen drei Verbindungen läfst sich Aldehyd nicht mehr nachweisen. Sie sind nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten und verlieren leicht einen Theil ihres Kohlenstoffes als Kohlensäure. Vielleicht enthalten diese Verbindungen eine in der Methylgruppe substituirte Essigsäure. Dann wäre das aus ihnen entstehende Oxymercarbid nicht ein *Aethan*derivat, wie angenommen worden ist[1]), sondern ein *Methan*derivat von der Formel $C \begin{smallmatrix} / H \\ = Hg_2O \\ \backslash HgOH \end{smallmatrix}$. Der Körper $C_2Hg_3NO_4H$ kann am einfachsten als Aldehyd aufgefafst werden, in dem drei Wasserstoffatome durch Quecksilber vertreten sind: $NO_3 . \begin{smallmatrix} Hg \\ Hg \end{smallmatrix} \geqslant C . C \begin{smallmatrix} < H \\ \leqslant O \end{smallmatrix}$. Vielleicht ist er aber auch von dem Vinylalkohol abzuleiten, der nach Poleck und Thümmel[2]) mit einer wässerigen Lösung von Sublimat und Kaliumbicarbonat eine quecksilberhaltige Verbindung mit ähnlichen Eigenschaften liefert. — Auch Acetessigester giebt mit einer angesäuerten Mercurinitratlösung eine quecksilberhaltige Verbindung, aus der verdünnte Salzsäure und auch Cyankaliumlösung beim Erwärmen Acetessigester abspalten. Eisenchlorid färbt schön kirschroth, Schwefelsäure und Eisenvitriol geben keine Salpetersäurereaction. Der Körper entspricht der Formel: $C_6HgO_3H_8$ und leitet sich vom Acetessigester durch Ersatz der Methylenwasserstoffe gegen Quecksilber ab.

---

[1]) Siehe vorstehendes Referat. — [2]) Ber. 22, 2863; JB. f. 1889, S. 1317 ff.

Einen ähnlichen Körper hat Lippmann[1]) dargestellt durch Einwirkung von Sublimat auf das Natriumsalz des Acetessigesters. — Aceton liefert mit saurer Mercurinitratlösung eine gelbliche, krystallisirte Verbindung von der Formel $C_3Hg_3H_5O(NO_3)_2$. *Frw.*

P. Köthner. Bemerkung über die Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat[2]). — Verfasser bemerkt aus Anlaſs der Arbeit von Hofmann[3]), daſs er bereits früher die Einwirkung des Acetylens auf Mercurinitratlösungen eingehend untersucht und beschrieben habe[4]). Er hat nicht nur den gleichen, weiſsen, krystallinischen Körper aus einer salpetersauren Mercurinitratlösung und Acetylen wie Hofmann erhalten und als *Mercurocarbidnitrat*, $HgC:CHg + HgNO_3 + H_2O$, beschrieben, sondern auch auf die engen Beziehungen dieser merkwürdigen Verbindung zum Vinylalkohol und zum Acetaldehyd hingewiesen und Acetaldehyd synthetisch aus Acetylen dargestellt. *Frw.*

K. A. Hofmann. Ueber die Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat[5]). — Der von P. Köthner[6]) aus heiſser, angesäuerter Mercurinitratlösung erhaltene Körper ist verschieden von der vom Verfasser hergestellten Verbindung $C_2Hg_2NO_4H$[7]). Nach dem von Köthner angegebenen Verfahren erhielt Verfasser eine Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_2Hg_3NO_4H_2$ hatte und welche weder eine Doppelverbindung des *Mercurocarbids mit Mercuronitrat*, noch ein Mercuroacetylid sein konnte. Würde die letztere Verbindung entstehen, dann müſste zur Herstellung Mercuronitratlösung verwendbar sein, was jedoch nicht der Fall ist. Die aus heiſser, angesäuerter Mercurinitratlösung mit Acetylen gefällte Verbindung erweist sich in gereinigtem Zustande als ein durch drei Mercuriatome substituirter Aldehyd bezw. Vinylalkohol, dem wahrscheinlich die Constitutionsformel $\begin{matrix} NO_3.Hg \\ OHg_2 \end{matrix}\!\!>C\,.\,C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$ zukommt. *Frw.*

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 29. — [2]) Ber. 31, 2475. — [3]) Daselbst, S. 2212; vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Verfassers Dissertat. Halle a. S. 1896; ferner Zeitschr. anorg. Chem. 18, 48. — [5]) Ber. 31, 2783—2787. — [6]) Vgl. vorhergehendes Referat. — [7]) Ber. 31, 2212; vgl. vorletztes Referat.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

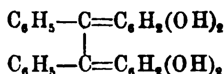
Jul. Wilh. Brühl, Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der organischen Chemie. Vierter Theil [1]). — In dem vorliegenden Bande, welcher in dem „Ausführlichen Lehrbuch der Chemie“ von Roscoe-Schorlemmer den sechsten Band bildet, ist eine vollständige Monographie der fünfgliedrigen heterocyklischen Systeme geschaffen, für die den Verfassern der lebhafte Dank aller Fachgenossen gebührt, welche auf diesem Gebiete arbeiten oder in dasselbe einzudringen wünschen. Es sind beschrieben die Furan-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen, die zahlreichen Azolgruppen, wie die Pyrazole, Indazole, Imidazole oder Glyoxaline, Isoxazole, Oxazole, Thiazole, Selenazole, Triazole, Furodiazole, Thiodiazole und Tetrazole, endlich in einem Anhange die Gruppen der Indole, Carbazole und Isoindole, die zum Theil schon in früheren Bänden des Lehrbuches abgehandelt sind und hier noch einmal zusammengefaſst werden. In den einzelnen Gruppen sind alle wissenschaftlich oder auch technisch bemerkenswerthen Verbindungen besprochen, zahlreiche Hinweise führen zur Originalliteratur zurück, ein alphabetisches Sachregister erleichtert das Auffinden der mannigfaltigen Verbindungen, so daſs die vorliegende Bearbeitung des umfangreichen und schwierigen Stoffes, an welcher die streng durchgeführte Systematik besonders zu rühmen ist, als eine höchst werthvolle Bereicherung unserer Lehrbuchliteratur betrachtet werden muſs. *Kp.*

K. Heumann und P. Friedländer. Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. Zweiter Theil [2]). — Heumann hat die Drucklegung des zweiten Bandes des von ihm begonnenen, groſs angelegten Werkes nicht mehr erlebt; auf Veranlassung der Verlagsbuchhandlung hat dann der andere der oben genannten Verfasser unter theilweiser Benutzung und theilweiser Umgestaltung des Heumann'schen Manuscriptes die weitere Herausgabe des Buches übernommen. Dasselbe enthält in dem vorliegenden zweiten Bande

[1]) Groſs Octav, XII und 709 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898. — [2]) Groſs Octav, VIII und 687 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898.

die Nitroso- und Nitrofarbstoffe, sowie die grofse Zahl der technisch wichtigen Naphtalinabkömmlinge, die als Ausgangsstoffe für die Fabrikation der Azofarben von wesentlicher Bedeutung geworden sind. In dem nächsten Bande soll eine umfassende Darstellung der Azofarbstoffe folgen. Die hier behandelten Abschnitte der Farbstoffchemie können als mehr oder minder abgeschlossen betrachtet werden; aus diesem Grunde war es möglich, bei der Beschreibung und Gruppirung übersichtlicher und kritischer zu verfahren, als dies im Allgemeinen bei Gebieten der Fall sein kann, welche noch in wesentlicher Entwickelung begriffen sind. Neben der wissenschaftlichen ist die technische Literatur eingehend berücksichtigt und angeführt; die in Betracht kommenden deutschen Reichspatente sind wörtlich wiedergegeben und auch die Patentanmeldungen, ohne welche die Darstellung der Naphtalinderivate unvollständig geblieben wäre, auszugsweise aufgenommen. So wird in dem vorliegenden Werke nicht nur dem Farbentechniker eine werthvolle und vollständige Zusammenstellung, sondern auch dem neu Eindringenden eine führende Uebersicht über das hier bearbeitete Gebiet geboten. *Kp.*

Br. Pawlewski. Ueber fluorescirende Körper[1]). — Der Richard Meyer'schen Theorie[2]), nach welcher (gemäfs der Auffassung von Pawlewski) aufser den Anthracenkörpern, sowie den stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen, alle fluorescirenden Körper einen zwischen dichteren Atomcomplexen liegenden Pyronring und den Phtalsäurerest enthalten sollen, entspricht aufser dem *Resorcinbenzeïn*, dem *Allofluoresceïn* und dem *Benzylguajacol* auch ein stark fluorescirender Körper von der Formel $C_{26}H_{18}O_4$ nicht, welcher beim Erwärmen von Benzylchlorid mit Resorcin auf dem Wasserbade entsteht und nach geeigneter Reinigung ein schönes, rothes, amorphes, bei 315 bis 320° nicht schmelzendes Pulver darstellt. Die alkalischen Lösungen dieses Körpers, dem die Constitutionsformel



$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=C_6H_2(OH)_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-C=C_6H_2(OH)_2 \end{array}$$

zukommt, sind roth und zeigen bei der Verdünnung eine starke, grüne Fluorescenz. *Se.*

Richard Meyer. Fluorescenz und chemische Constitution[3]). — R. Meyer legt gegen die Verallgemeinerung seiner Fluorescenztheorie durch Pawlewski[4]), insbesondere dagegen, dafs die

[1]) Ber. **31**, 310. — [2]) JB. f. 1897, S. 1060. — [3]) Ber. **31**, 510—514. — [4]) Vgl. das vorstehende Referat.

Anwesenheit des Phtalsäurerestes Bedingung für die Fluorescenz sei, Verwahrung ein und kritisirt die von Pawlewski aufgeführten fluorescirenden Verbindungen. Er weist ferner darauf hin, dafs das *3-Aminochinoxalin* und das *Umbelliferon* fluorescirende Lösungen geben, während die Muttersubstanzen beider Körper, das *Chinoxalin* und das *Cumarin*, nicht fluoresciren, eine Thatsache, die deswegen auffallend erscheint, weil durch den Eintritt substituirender Gruppen die Fluorescenz im Allgemeinen geschwächt wird. Zum Durchleuchten von Flüssigkeiten und zur Erkennung von Fluorescenzerscheinungen dienen zweckmäfsig kleine, U-förmige Geifsler'sche Röhren, die mit Stickstoff von etwa 3 mm Quecksilberdruck gefüllt sind. Dieselben werden in die betreffenden Flüssigkeiten hineingehängt; für die Erzeugung des primären Stromes genügt eine Spannung von 4 bis 8 Volt. *Se.*

Br. Pawlewski. Erwiderung in Bezug auf das Allofluoresceïn [1]). — Das *Allofluoresceïn* [2]) erweist sich unter dem Mikroskop als ein krystallinischer Körper, in dem sich schön ausgebildete rhombische Tafeln mit scharf abgestumpften Kanten unterscheiden lassen. *Se.*

N. Menschutkin. Zur Kenntnifs des Benzolringes [3]). — Verfasser setzt mit der vorliegenden Arbeit die Studien über den Benzolring fort, welche er in seiner Abhandlung „über den Einflufs der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring [4])“ begonnen hat. Er bespricht die Entstehung des Benzolringes aus der offenen Kette, sowie den Einflufs des Benzolringes auf die Seitenketten in den aromatischen Verbindungen. Es werden die Geschwindigkeitsconstanten der Einwirkung des Bromallyls auf *α-Pentylamin* und *Hexamethylenamin* einerseits und *αβ-Pentylamin* und *β-Methylhexamethylenamin* andererseits mit einander verglichen, woraus sich ergiebt, dafs die Bildung des sechsgliedrigen Ringes aus der offenen Kette mit derselben einfachen Bindung der Kohlenstoffatome in beiden Fällen ohne Geschwindigkeitsverlust erfolgt, obgleich zur Bewerkstelligung der Ringbildung eine neue einfache Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen zu Stande kommen mufs. Bei der Bildung von offenen Ketten kommt dergleichen niemals vor. — Vergleicht man die Geschwindigkeitsconstanten des *Propylamins* und *Allylamins*, so ergiebt sich, dafs doppelte Bindungen, wie auch Diagonalbindungen die Umsetzungsgeschwindigkeit der Aniline sehr

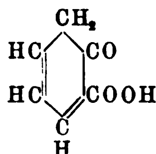
[1]) Ber. 31, 1302 (gegen R. Meyer, vgl. das vorstehende Referat). — [2]) JB. f. 1895, S. 1873. — [3]) Ber. 31, 1423—1429. — [4]) Ber. 30, 2966.

herabdrücken müssen. Dazu kommt noch, dafs die tertiäre Natur des Anilins, verglichen mit der des Hexamethylenamins, ihren Einflufs in derselben Richtung ausübt. Diese Unterschiede erklären auch die verschiedene Wirkung, welche die Seitenketten in den aliphatischen Ketten einerseits, im Benzolring andererseits ausüben. In der offenen Kette wird bei normaler Structur die Umsetzungsgeschwindigkeit durch den Eintritt der Seitenkette herabgedrückt, bei der geschlossenen Kette des Benzolringes dagegen äufsert sich der Einflufs verschiedenartig in zwei Typen der Geschwindigkeitsvertheilung. — Bei den *aliphatischen Aminen* (Amidogruppe an offener Kette) ist die bei der Einwirkung von Methylbromid ermittelte Constante mehrmals gröfser als die bei der Einwirkung von Allylbromid erhaltene [1]). Bei allen untersuchten *Anilinen* ist ohne Ausnahme die bei der Einwirkung von Methylbromid ermittelte Constante dagegen einige Male kleiner, als bei der Einwirkung von Allylbromid. Der Einflufs des Benzolkernes tritt so deutlich zu Tage, dafs man mit Hülfe dieser Reaction Aniline von Aminen unterscheiden kann. — Die Geschwindigkeitsconstante des *Benzylamins* bei der Einwirkung des Allylbromids ist eine viel gröfsere als die der drei Toluidine. Die Gröfse der Constante kann daher auch als ein Unterscheidungsmerkmal der aromatischen Amine (Amidogruppe in der Seitenkette) von den Anilinen (Amidogruppe im Kern) dienen. — Die Geschwindigkeitsconstante des *α-Phenyläthylamins* ist niedriger wie die des Benzylamins, die des *ω-Mesitylamins* dagegen wesentlich höher. Daraus ergiebt sich, dafs die Einführung der Seitenkette in die offene Kette eine Erniedrigung, der Eintritt in den Benzolring dagegen eine starke Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit herbeiführt. — Aehnliche Beziehungen, wie die zwischen den Anilinen und aromatischen Aminen, zeigen sich auch bei der *Esterification der Phenole*, verglichen mit der *aromatischer Alkohole*, sowie bei der *Esterification und Amidirung der aromatischen Säuren*, mit der Carboxylgruppe am Kohlenstoff des Kerns, im Vergleich zu der Esterification aromatischer Säuren mit der Carboxylgruppe in der Seitenkette. Die in der Seitenkette substituirten Verbindungen haben stets die gröfste Umsetzungsgeschwindigkeit. *Frw.*

J. Traube. Einige Eigenschaften aromatischer o-Oxyverbindungen [2]). — Das molekulare Lösungsvolumen des Natrium-

[1]) Ber. 28, 1400; 30, 2779; JB. f. 1895, S. 394. — [2]) Ber. 31, 1566—1571.

salicylates läfst die Möglichkeit zu, dafs die *Salicylsäure* ganz oder theilweise eine Ketosäure, vielleicht von der Formel



ist. Auch die Neutralisationswärme der Säure würde mit der Ketoformel im Einklang stehen; desgleichen das abnorme elektrische Leitvermögen der Salicylsäure, die magnetische Rotation ihrer Abkömmlinge, das Verhalten der Säure in Bezug auf die Esterification und besonders auch ihr Verhalten in Bezug auf die Absorption elektrischer Schwingungen u. s. w. Salicylsaures Aethyl oder eine alkoholische Lösung von Salicylsäure oder salicylsaurem Natrium giebt durch verschiedene Lösungsmittel verdünnt, mit ätherischem Eisenchlorid dieselben Färbungen, wie der Acetessigester. Das Vorhandensein einer zweiten Salicylsäure hält Verfasser jedoch für unwahrscheinlich und nimmt an, dafs in der aromatischen Reihe vornehmlich die *Keto*verbindungen *rothe* oder *violette Eisen*verbindungen bilden. — Das Verhalten der Brenzcatechinlösungen gegen Eisenchlorid führt den Verfasser zu der Vermuthung, dafs bei dem *Brenzcatechin* eine Tautomerie zwischen zwei Isomeren vorliegt, welche als k-Brenzcatechin und e-Brenzcatechin bezeichnet werden. Das e-Brenzcatechin bildet eine grüne Eisenverbindung. Durch Alkali geht das e-Brenzcatechin ganz oder theilweise in k-Brenzcatechin über, welches eine rothe Eisenverbindung liefert. Für diese Ansicht sprechen die Neutralisationswärme, das molekulare Lösungsvolumen und der Gefrierpunkt. — Die Verhältnisse beim *Resorcin*, wie beim *Phenol* bedürfen noch der Aufklärung. Bei dem ersteren ist eine Tautomerie wahrscheinlich, beim letzteren nicht unmöglich. Nur wässerige Phenollösungen geben Violettfärbung mit Eisenchlorid. Da auch nur wässerigen Phenollösungen stärkere antiseptische Eigenschaften zukommen, so könnte man in Rücksicht auf die drei Oxybenzoësäuren und gewisse andere tautomere Antiseptica annehmen, dafs zuweilen Tautomerie und antiseptische Wirkung im Zusammenhang stehen. Diese Beispiele können als typisch für das Verhalten der aromatischen o-Oxyverbindungen überhaupt gelten. *Frw.*

Hermann Kunz-Krause. Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium [1]. —

---

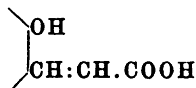
[1] Arch. Pharm. 236, 542—570.

Verfasser hat seine bei der Chrysatropasäure beim Eintragen von Natrium in deren alkoholische Lösung gemachten Beobachtungen[1]) mit besonderer Berücksichtigung der dabei auftretenden Farbenerscheinungen bei folgenden Gruppen ausgeführt. 1. *Phenole und Phenoläther der Benzol-, Naphtalin- und Styrolreihe. Phenol*, *Thymol*, *Anisol*, *Phenetol*, *Dimethylresorcin*, *Menthol*, *Campher und Caryophyllin* geben, in absolutem Alkohol gelöst, mit Natrium behandelt, keine besonderen Farbenreactionen. Dagegen zeigen die drei Dioxybenzole bei dieser Behandlung auffallende und verschiedene Färbungen: *Brenzcatechin* giebt grüne Lösung; dann treten tiefblaue Streifen an der Glaswandung auf, und zuletzt entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag. *Resorcin* liefert zunächst eine bräunlich gelbe, dann olivengrüne Lösung. *Hydrochinon* wird zuerst tief orangegelb, dann braungelb und scheidet schliesslich olivengrüne Massen aus der Lösung aus; auf ein Uhrglas gegossen, färbt sich die Lösung am Rande kornblumenblau. *Orcin* liefert bei der Behandlung der absolut alkoholischen Lösung mit Natrium eine zwiebelrothe, dann blutrothe und schliesslich, unter Abscheidung fleischfarbener Krusten, eine braunrothe Färbung. Nach längerem Stehen geht der Niederschlag in farblose, glänzende, hygroskopische Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_3CH_3.(ONa)_2 + H_2O$ über. *Pyrogallol* scheidet intensiv blau gefärbte Krusten ab. *α-Naphtol* liefert eine blaugrüne, fluorescirende Lösung. *β-Naphtol* giebt eine blaue, violett fluorescirende Lösung, welche dann eine olivengrüne bis orangerothe Färbung annimmt. *Guajacol* wird gelb, dann grün und schliesslich schwarz. *Eugenol* wird intensiv gelb. *Santonin* wird orange. 2. *Säuren der Benzolreihe. Salicylsäure* liefert eine rosa gefärbte Lösung, die unter Abscheidung rosafarbener Krusten graugrün wird. *Protocatechusäure* giebt lebhaft blaue, grün werdende Krusten. *Gallus*säure liefert ebenfalls lebhaft blaue Krusten, die in farblosen, krystallinischen Niederschlag übergehen. *Tannin* scheidet blaugrüne Krusten und eine farblose Krystallmasse aus. 3. *Aldehyde und Säuren der Styrolreihe. o-Methoxycumaraldehyd* giebt gelbe Lösung. *Zimmtsäure* liefert mit hinreichenden Natriummengen einen weissen Niederschlag von $C_6H_5CHNaCHNa.COONa$. *o-Cumarsäure* giebt eine gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz. *Kaffeesäure* liefert intensiv dunkelgrüne Lösung. Die gelbe *Piperinsäure*lösung wird farblos unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages. 4. *Cumarole* (δ-Lactone der Styrolreihe). *Cumarin*,

---

[1]) Arch. Pharm. 223, 701; JB. f. 1885, S. 1810.

Umbelliferon, *Daphnetin*, *Aesculetin*, *Chrysatropasäure* liefern gelbe Natriumverbindungen, welche mit Wasser gelb gefärbte, grünlich (Cumarin) bezw. blau fluorescirende Lösungen geben. Die in diesen Lösungen durch Aufspaltung des Lactonringes entstandene offene Gruppirung



in o-Stellung ist als „fluorophore Gruppe“ aller dieser Verbindungen zu betrachten. — Um festzustellen, inwieweit der Abbau der Carboxylgruppe die Fluorescenz beeinflufst, wurde aus o-Cumarsäure das *o-Vinylphenol*, $C_6H_4(OH)^1(CH:CH_2)^2$, durch Erhitzen dargestellt. Die o-Cumarsäure, welche unter bestimmten Verhältnissen mit 1 Mol. Wasser zu krystallisiren scheint, verliert bei 200 bis 202°, rascher bei 207° unter Verflüssigung Kohlensäure und geht in o-Vinylphenol, ein gelb- bis grünbraunes Oel, über, welches bald glasartig erstarrt. Die alkalische Lösung des o-Vinylphenols fluorescirt nicht mehr, woraus geschlossen werden darf, dafs die Fluorescenz der o-Cumarsäure durch die inactive Carboxylgruppe bedingt ist. Da das Cumarin die gleiche Fluorescenz wie die o-Cumarsäure aufweist, so kann angenommen werden, dafs dasselbe bezw. die Cumarole, wenn sie gelöst sind, nicht als solche, sondern in Form der betreffenden event. substituirten o-Cumarsäuren vorhanden sind. Bemerkenswerth ist auch, dafs in den Cumarolen durch Eintritt von Seitenketten (OH oder OCH_3) in das Cumarinmolekül die Fluorescenz von grün in blau übergeht. — Da Fluorescenz besonders bei alkalischen Lösungen auftritt, wurde das Verhalten organischer Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, zu Cumarolen in dieser Beziehung geprüft. Es wurden indefs Fluorescenzerscheinungen nicht beobachtet. Die Cumarole werden von den Basen leicht gelöst und bilden mit denselben gut krystallisirende, molekulare Verbindungen, aus denen beim Erhitzen auf 100 bis 116° die Base wieder ausgetrieben wird, z. B. Chrysatropasäurepyridin, $C_{10}H_8O_4.C_5H_5N$. 5. *Tannoide*[1]). Die zur Benzolreihe gehörigen, nicht glycosidischen Tannoide, z. B. Tannin, wie auch die zur Styrolreihe gehörige Kaffeesäure, liefern in absolut alkoholischen Lösungen mit Natrium blaue, grünblaue oder grüne Färbungen bezw. farblose Niederschläge. Dagegen liefern die zu den Glycotannoiden zählende Kaffee- oder Mategerbsäure und andere ihr ähnliche Verbindungen (Fabiana-,

---

[1]) Bezüglich der Nomenclatur vgl. Pharm. Centr.-H. 39, 441.

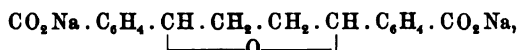
Bohea-, Sorbus- und Moringerbsäure) lebhaft gelb gefärbte, natriumhaltige, hygroskopische Niederschläge, deren wässerige Lösungen ihre gelbe Farbe nicht ändern, im Gegensatz zur Kaffeesäure, deren wässerige gelbe Natriumlösung bald grün bis braun wird. Mit Hülfe dieser Reaction lassen sich die genannten Gerbsäuren event. in Droguen nachweisen. — Auch das Alkaloid Piperin wurde mit Natrium behandelt. Die alkoholische Lösung desselben färbt sich dabei lebhaft gelb. *Frw.*

J. Herzig. Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatische Bromderivate[1]). — Manche aromatischen Bromderivate geben beim Kochen mit Jodwasserstoff ihr gesammtes Brom ab. Verfasser untersuchte, ob es für den Verlauf der Reaction gleichgiltig ist, wenn an Stelle der Hydroxylgruppe ein anderes Radical tritt. Zu diesem Behufe wurden die Derivate des Metaorcins und der symmetrischen Dioxybenzoësäure studirt. Dibromdiäthylorcin gab nach zweistündigem Kochen mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure freies *m-Orcin*. Aehnlich verläuft die Reaction bei Tribromdioxybenzoësäure. — Es kann also bei Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in der m-Stellung die dritte Gruppe Methyl oder Carboxyl sein, ohne dafs die Reaction eine Aenderung erleidet. Tribrommetaoxybenzoësäure mufste 18 Stunden mit Jodwasserstoff erhitzt werden. Bei s-Tribrombenzoësäure hatte nach 18 stündigem Kochen keine merkliche Zersetzung stattgefunden. Negative Resultate wurden auch erhalten mit o-Bromtoluol, o-Brombenzoësäure, p-Brombenzoësäure. Die Eliminirung des Broms mit verdünnten Alkalien findet bei Tribromdioxysäuren nicht statt. *L. H.*

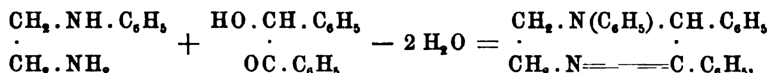
S. Gabriel und Georg Eschenbach. Notizen[2]). — I. *Ueber Tetrahydrofurandibenzoësäure.* Aus den Oxy-o-carbonsäuren der Formel $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2X$ ($X=CO_2H$, C_6H_5 etc.) tritt Wasser bekanntlich[3]) sehr leicht in der Weise aus, dafs Lactone der Formel $\underline{O.CO.C_6H_4.CH}.CH_2X$ sich bilden, während die Alkalisalze derselben Säuren beim Erhitzen die Elemente des Wassers abgeben unter Bildung von Salzen der ungesättigten Säuren $CO_2H.C_6H_4.CH:CHX$. Man hätte hiernach erwarten können, dafs das Salz der Aethylenbenzhydrylcarbonsäure, $CO_2Na.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$, welches aus

[1]) Monatsh. Chem. 19, 90—94; Wien. Akad. Ber. 107, 111—116. — [2]) Ber. 31, 1578—1583. — [3]) Vgl. Gabriel u. Michael, Ber. 10, 2203; JB. f. 1878, S. 322 f.; Gabriel, Ber. 18, 3480; JB. f. 1885, S. 971 ff.; Gabriel u. Posner, Ber. 27, 2503; JB. f. 1894, S. 1585.

dem zugehörigen Dilacton, $C_{18}H_{14}O_4$, durch Eindampfen mit Natronlauge entsteht, durch Erhitzen von 2 Mol. unter Bildung des Salzes einer ungesättigten Säure, $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$, Wasser abgeben würde. Dieses Salz verhält sich jedoch abweichend; beim Erhitzen auf 212° bleibt es anscheinend unverändert, bei 310° geht es unter starkem Aufschäumen und Abgabe von nur 1 Mol. Wasser in das *Natriumsalz der Tetrahydrofurandibenzoësäure*,



über. Die freie Tetrahydrofurandibenzoësäure, $C_{18}H_{16}O_5$, krystallisirt aus siedendem Alkohol, Nitrobenzol oder Eisessig in spitzen Nädelchen, resp. feinen, zu Ballen vereinigten Spiefsen und schmilzt bei 208 bis 210°. Das Baryumsalz, $C_{18}H_{14}O_5Ba + 3H_2O$, bildet wasserklare Prismen und kurze Säulen; das Silbersalz, $C_{18}H_{14}O_5Ag_2$, ist ein weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag. — II. *Benzoin und Aethylenphenyldiamin.* Beim Erhitzen von Benzoin mit Aethylenphenyldiamin auf 145 bis 155° bildet sich nach der Gleichung:



Triphenyltetrahydropyrazin, $C_{22}H_{20}N_2$, welches aus heifsem Amylalkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirt. Die Krystalle sintern von ca. 110° an zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die gegen 150° völlig klar wird. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{20}N_2.2HCl + H_2O$, krystallisirt aus einem Gemische von Alkohol und Salzsäure in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 224°. — III. *o-Cyanbenzylcyanid und Benzaldehyd.* Erhitzt man o-Cyanbenzylcyanid mit Benzaldehyd unter Zusatz von zwei Tropfen Piperidin auf 145 bis 150°, so entsteht nach der Gleichung: $CN.C_6H_4.CH_2.CN + COH.C_6H_5 - H_2O = CN.C_6H_4.C(CN):CH.C_6H_5$, *o-α-Dicyanstilben*, $C_{16}H_{10}N_2$. Der Körper krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 125,5°, löst sich schwer in Ligroin und Aether, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Xylol, warmem Essigester und Eisessig; beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (1,47) zersetzt er sich unter Abspaltung von Benzaldehyd. *Min.*

Emil Fischer. Bildung siebengliedriger stickstoffhaltiger Ringe [1]). — Da H. Rupe [2]) angegeben hat, dafs der erste stick-

---

[1]) Ann. Chem. **301**, 282—284. — [2]) Daselbst, S. 57.

stoffhaltige, siebengliedrige Ring von Busch[1]) dargestellt worden sei, so erinnert Verfasser daran, dafs er schon im Jahre 1883 unter dem Namen *Aethylhydrocarbazostyril*[2]) ein Analogon des Carbostyrils beschrieben hat, welches einen stickstoffhaltigen, siebengliedrigen Ring enthält. *Min.*

Kohlenwasserstoffe.

W. Markownikoff. Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen. Allgemeiner Theil. Die Darstellungsmethoden. Die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe aus den natürlichen Producten[3]). — Die *kaukasische Naphta* dient, namentlich, wenn es sich um grofse Mengen handelt, als Material für die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe, welche die Stammsubstanzen der cyklischen Verbindungen bilden. Die natürlichen Naphtene und die cyklischen Kohlenwasserstoffe anderer Polymethylenreihen können aufserdem als bequemes Ausgangsmaterial für die Herstellung einiger Abkömmlinge der Paraffinreihe benutzt werden. In Rücksicht auf die immer gröfsere Bedeutung, welche dieses Material erhalten wird, berichtet Verfasser über die von ihm seit Jahren angewendeten Methoden zur Darstellung möglichst reiner Kohlenwasserstoffe, welche als Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen dienten. Für die Gewinnung des *Hexa-* und *Heptanaphtens*, sowie auch des *Pentamethylens* und seiner näheren Homologen wurde das Benzin vom spec. Gew. 0,710 bis 0,730 benutzt. Benzin vom spec. Gew. 0,730 giebt auch eine ziemliche Menge von *Octonaphten*, zu dessen Gewinnung gewöhnlich das Kerosin verwandt wird. Das in Rufsland in den Handel kommende Benzin wird meist aus der Naphta von Bibi-Eibath erhalten, die an niederen Kohlenwasserstoffen reicher ist als die Naphta der Apscheroner Halbinsel, aber in dieser Kohlenwasserstofffraction auch mehr Paraffin enthält. Das Benzin aus Apscheronnaphta giebt daher reinere Naphtene, desgleichen das Kerosin, welches nicht soviel Paraffine enthält. Das Benzin und Kerosin liefern aber nicht immer gleichartige Producte, weil die Naphta aus verschiedenen Bohrungen derselben Naphtaregion wechselnde Zusammensetzung hat. Das beste Zeichen für die Reinheit eines aus der Naphta erhaltenen Kohlenwasserstoffs ist

[1]) Ber. 27, 2897; JB. f. 1894, S. 2281. — [2]) Ber. 16, 1449; Ann. Chem. 221, 293; JB. f. 1883, S. 816. — [3]) Ann. Chem. 301, 154—202; vgl. JB. f. 1897, S. 1081 f. u. 1727 ff.

die Vergleichung seines specifischen Gewichtes mit dem specifischen Gewicht einer reinen Verbindung. *Reinigungsmethoden.* Benzin und verschiedene Theile des Kerosins enthalten aufser den gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen noch diesen isomere Naphtylene, Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe und Isomere von anderen cyklischen Reihen. Alle diese werden leicht entfernt, wenn man die einzelnen Fractionen mit rauchender Schwefelsäure schüttelt, wobei die genannten Verunreinigungen theils in Alkoholschwefelsäuren übergeführt, theils polymerisirt und dadurch in harzige Producte verwandelt werden. Die Benzolhomologen und besonders das Benzol selbst werden leichter durch ein Gemisch von zwei Raumtheilen Schwefelsäure und einem Raumtheil Salpetersäure als Nitroverbindungen entfernt. Höhere cyklische Kohlenwasserstoffe, welche dabei nicht angegriffen werden, sind durch rauchende Salpetersäure zu beseitigen. Die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe bestand aus folgenden einzelnen Verfahren: 1. Vorläufige Fractionirung von 10 zu 10°; 2. Ausschütteln der Fractionen mit dem zehnten Gewichtstheil Schwefelsäure; 3. Schütteln mit dem halben Raumtheil Salpeter-Schwefelsäure. Ein kleiner, in den Kohlenwasserstoffen zurückbleibender Theil der nitrirten aromatischen Kohlenwasserstoffe, der sich in dem Säuregemisch nicht gelöst hat, bleibt zurück, wenn nach dem Waschen mit schwacher Lauge die Kohlenwasserstoffe mit einem Dephlegmator abgetrieben werden. Zur Entfernung der höheren Homologen wird dann noch rauchende Salpetersäure mit Vorsicht angewandt. Die Kohlenwasserstoffe werden hierauf so oft von 9 zu 9° destillirt, bis der Siedepunkt ziemlich constant bleibt. Für die bis 78° siedenden Kohlenwasserstoffe wird dabei ein 2 m langer Le Bel'scher Dephlegmator benutzt, für die anderen ein entsprechend kürzerer. Als Reagentien werden angewandt: Ammoniakalische Silberlösung für den Nachweis der Acetylene; Schwefelsäure und Alkohol zum Nachweis der Terpene und Naphtylene; Bromwasser zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe; eine 1 proc. Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Soda für den gleichen Zweck; eine nitrirende Mischung zum Auffinden des Benzols und seiner Homologen; Triphenylmethan, mit welchem Benzol Krystalle liefert, die sich von dem Triphenylmethan durch Form und Eigenschaft (leichte Verwitterung) unterscheiden. Verfasser weist mit Hülfe von Curven, welche sich aus den specifischen Gewichten der verschiedenen Fractionen als Ordinaten und den entsprechenden Siedetemperaturen als Abscissen ergeben, nach, dafs die Naphta

der Apscheronschen Halbinsel verschiedener Herkunft quantitativ sich nur sehr wenig unterscheidet, was auch die Fabrikpraxis bestätigt. Aus den Curven geht hervor, dafs, entgegen der bisherigen Annahme, auch die Fractionen über 100° Paraffine enthalten. Bis 140° herrschen die Pentane und Hexane vor, mit den Heptanen anfangend, nehmen die Paraffine ab. Die niedrigen Punkte der Biegung entsprechen verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Während die erste Biegung bei 60° von dem Diisopropyl abhängig ist, wird die zweite bei 90 bis 94° durch ein Dimethylpentamethylen bedingt. Ebenso kann man bei 108 bis 115° Kohlenwasserstoffe erwarten, die der Reihe des Cyklohexans isomer sind. Den höchsten Punkten der Biegung und manchmal auch den niederen entspricht gewöhnlich die gröfste Menge des Destillates im Vergleich mit den nächst höheren und niederen Fractionen. Die Menge des Destillates kann also als Beweis der Anwesenheit eines selbständigen Productes dienen. Ueber 78° werden die Schwankungen der Curve immer schwächer, woraus geschlossen werden kann, dafs bei den höheren Temperaturen das specifische Gewicht seinen Werth zur Feststellung der einzelnen Individuen verlieren und allein der Siedepunkt mafsgebend sein mufs. *Darstellung von Naphtenderivaten. Chlorirung.* Will man die Bildung von Polychloriden vermeiden, so leitet man entweder Chlorgas langsam durch den Dampf des schwach siedenden Kohlenwasserstoffs, oder man chlorirt den Kohlenwasserstoff über Wasser bei 25° und hellem, zerstreutem Licht. Je einfacher die Zusammensetzung der Naphtene ist, desto leichter reagiren sie. Bei den hochmolekularen kann die Chlorirung im Sonnenlicht vorgenommen werden, das Octonaphten verpufft jedoch schon bei dieser Behandlung. Da beim Fractioniren der Chloride, besonders von höheren Homologen, am Anfang als Zersetzungsproduct der Polychloride, sowie auch einiger Monochloride Salzsäure abgespalten wird, so ist beim Aufbewahren darauf zu achten, dafs die Destillate von Salzsäure frei sind, da sie sich sonst bei längerem Stehen beträchtich verändern. *Die Gewinnung von Jodiden* aus den Alkoholen ist wegen der schweren Darstellung der letzteren nicht leicht. Bei der Darstellung aus den Chloriden nach der Methode von Gustavson — Einwirkung des Chlorids auf eine Lösung von Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstoff — bildeten sich nur Spuren des Jodids und viel Polymere. Die Romburgh'sche[1]) Methode — Erwärmung des Chlorids mit

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 1, 151; JB. f. 1882, S. 433.

Calciumjodid auf 60 bis 100° — liefert chlorfreies Jodür. Am bequemsten ist das Lieben'sche Verfahren — Erwärmung des Chlorides mit sechs Raumtheilen rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 130 bis 140° während 24 Stunden —, wobei etwas Chlorid unverändert bleibt, das durch Wasserdampf zuerst abgetrieben wird und auf dem Wasser schwimmt. Ausbeute 60 Proc. Die *Einwirkung von Brom* auf die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von etwas Aluminiumbromid nach Gustavson führt nur dann ohne Nebenreactionen zu Perbromiden, wenn die Seitenketten des Kohlenwasserstoffs nur aus Methylgruppen bestehen. Giebt man aber in ein Rohr reines Brom, dazu einige Milligramm Aluminiumdraht, hierauf schnell den trockenen Kohlenwasserstoff und läfst nach dem Zuschmelzen 24 Stunden stehen, so kann man aus der zu Krystallen erstarrten Masse das flüssige Bromid durch niedrig siedenden Petroläther ausziehen und braucht dann nur das krystallinische Bromid aus heifsem Benzol umzukrystallisiren. Einige Kohlenwasserstoffe werden vollständig in krystallinische Perbromide übergeführt, andere geben dabei noch ölige Producte, namentlich wenn das Brom eine Verunreinigung enthält. Manchmal tritt Isomerisation ein; so geben die den drei isomeren Xylolen entsprechenden Dimethylnaphtene dasselbe *Tetrabrom-p-xylol*, während Heptanaphten *Pentabromtoluol* bildet. Suberon giebt *Pentabromtoluol*. Abspaltung und Anhäufung der Seitenketten, wie es Jacobson für die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe schon gezeigt hat, tritt unter gewissen Bedingungen ein. *Nitrirung* erfolgt bei allen Naphtenen beim Erhitzen mit ziemlich concentrirter Salpetersäure. Da jedoch zuerst für jeden Kohlenwasserstoff die Bedingungen festgestellt werden müssen, unter denen im offenen Gefäfs die besten Ausbeuten erhalten werden, so ist es zweckmäfsiger, nach der Konowaloff'schen Methode mit schwachen Säuren im Rohr zu arbeiten. Meistens wird ein zwölfstündiges Erwärmen von 5 ccm Kohlenwasserstoff auf 118 bis 120°, mit 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,075, genügen. Es entstehen fast nur Mononitroverbindungen. Bei Naphtenen mit Seitenketten sind die tertiären Wasserstoffatome leichter vertretbar als die secundären und diese leichter als die primären. Beim Destilliren unter 40 bis 100 mm Druck gehen zuerst die reinen Kohlenwasserstoffe über, dann die Mononitroderivate. Das secundäre Nitroproduct wird von dem tertiären mit Hülfe von Natriumalkoholat getrennt. Das tertiäre scheidet sich ab, das secundäre bleibt in Lösung und wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure mit Wasserdampf

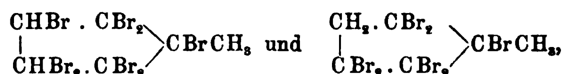
destillirt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure werden fast ausschliefslich *Amine* erhalten, bei Verwendung von Zinkstaub und Essigsäure entstehen daneben mehr Ketone. Die Ketone werden durch Wasserdampf abgetrieben. Einige Amine können nur schwer entwässert werden. Die *Naphtenole* sind aus den Chloriden und Jodiden schwer zu erhalten. Silberhydroxyd reagirt mit den Jodiden sehr leicht, die Ausbeute an Naphtenolen ist indessen gering, da sich daneben hauptsächlich Naphtylene und Aether der Naphtole bilden. Mit trockenem, essigsaurem Silber oder auch bei Anwesenheit von Eisessig reagiren die Jodide schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Reaction mufs aber durch eine 10- bis 20 stündige Erwärmung auf 120° zu Ende geführt werden. Bei höherer Temperatur entstehen braune Oxydationsproducte und metallisches Silber. Die neben viel Naphtylen sich bildenden Essigsäureester sind in Folge der vor sich gehenden verwickelten Reaction schwer rein darzustellen; es tritt wahrscheinlich Isomerisation ein, indem aus einem secundären Jodid ein tertiäres Naphtylen entsteht, welches mit Essigsäure den Ester eines tertiären Alkohols giebt. Ebenso wirkt essigsaures Kalium im Rohr bei Gegenwart von Essigsäure und beim Erhitzen auf 200 bis 210°. Mit viel Wasser und auch bei Gegenwart von Bleihydroxyd entstanden bei 100 bis 130° in langsamer Reaction nur Naphtylene. Am bequemsten sind Naphtenole durch Kochen der salzsauren Amine mit ganz neutralem salpetrigsaurem Natrium zu erhalten; ebenso leicht gelingt die Reduction der entsprechenden cyklischen Ketone mit metallischem Natrium und verschiedenen Lösungsmitteln, wobei aufser den Alkoholen auch die entsprechenden Pinakone entstehen. Am besten bewährten sich alkoholische und alkoholisch-ätherische Lösungen, welche über eine Pottaschelösung geschichtet waren. *Naphtylene* werden erhalten aus einigen Naphtenchloriden unter dem Einflufs verschiedener Metalloxyde, aus Chloriden durch Kochen mit Chinolin oder concentrirter alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, als Nebenproducte bei der Herstellung von Naphtenolen aus Aminen, beim Erwärmen der Chloride mit essigsaurem Natrium, bei der Reduction der Jodüre mit Zink neben den Naphtenen und bei den verschiedenen Reactionen der Chloride und Jodide. Neutrale und auch alkalische Lösungen von Kaliumpermanganat wirken auf die Naphtene, überhaupt auf alle gesättigten cyklischen Kohlenwasserstoffe nur aufserordentlich wenig und langsam ein. Die Oxydationsproducte wurden nicht erhalten, als Endproduct der Oxydation wurde nur Kohlensäure nachgewiesen. Salpetersäure wirkt beim

Kochen schon in verdünnter Lösung ein. Reines Hexanaphten giebt mit starker Salpetersäure nur *Adipinsäure*; da Pentamethylen aus Naphta gewonnen, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure neben Nitroproducten fast reine *Glutarsäure* gab, so ist zu erwarten, dafs unter günstigen Bedingungen mit Salpetersäure die einfachen, d. h. keine Seitenketten enthaltenden, cyklischen Kohlenwasserstoffe fast gänzlich in zweibasische Säuren übergehen, welche die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten. *Frw.*

W. Markownikoff. Derivate der Naphten- oder Cyklohexanreihe. Zweite Mittheilung [1]). — Verfasser stellt zunächst die Arbeiten über den Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, zusammen und kommt zu dem Schlufs, dafs der von ihm und Spadi als Hexanaphten oder Hexahydrobenzol beschriebene, aus kaukasischer Naphta erhaltene Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkt 69 bis 70° ein Gemisch von Methylpentamethylen, Hexan und Benzol gewesen ist. *Hexanaphten* wurde dargestellt durch Reduction des Jodids vom Siedep. 193° mittelst Zink-Kupfer, und zwar wurde das gleiche Product erhalten, wenn das Product aus Hexanaphtenol oder aus Chlorhexanaphten hergestellt war. Die Salzsäure wurde neutralisirt, das Reactionsgemisch mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet, mit einem Dephlegmator destillirt und die bis 84° übergegangene Mischung des Naphtens und Naphtylens mit Kaliumpermanganatlösung behandelt. Nach dem Kochen über Natriumpulver siedete das Product beim Dephlegmiren bei 81°, ohne Dephlegmator unter 750 mm Druck bei 81°. Das specifische Gewicht betrug für $D_{0^0}^{0^0} = 0,7902$, $D_{0^0}^{20^0} = 0,7727$. Salpeterschwefelsäure wirkt bis 100° fast nicht ein, bei 100° ist die Reaction aber sehr heftig. Rauchende Salpetersäure wirkte selbst nach halbjährigem Stehen nicht ein. Beim Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,32 wird etwas Kohlenwasserstoff nitrirt. Hauptsächlich entsteht aber Adipinsäure. Zur Darstellung der folgenden Verbindungen wurde ein Hexanaphten verwandt, das aus Naphta ausgeschieden und mit Salpeterschwefelsäure und rauchender Salpetersäure gereinigt und sorgfältig fractionirt war. $D_{15^0}^{15^0} = 0,755 - 0,764$. *Chlorhexanaphten*, $C_6H_{11}Cl$, entsteht aus Hexanaphten mit feuchtem oder trockenem Chlor unter Erwärmung bei zerstreutem Tageslicht. Bei letzterem Verfahren entstehen mehr Polychloride. Farblose, in reinem Zustande vollkommen beständige, stark riechende, etwas ätzende Flüssigkeit

[1]) Ann. Chem. 302, 1—42; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 59—99.

vom Siedep. 143° bei 768 mm. $D_{15^0}^{15^0} = 0{,}978$. Durch alkoholische Kalilauge entsteht beim Sieden Naphtylen und der gemischte Aether $C_6H_{11}OC_2H_5$. *Chlornaphtylen*, C_6H_9Cl, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Ketohexamethylen. Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 142 bis 143°. Fractionirt man die höher siedenden Chlorproducte, so erhält man eine Reihe von Fractionen von 190 bis 200°, welche isomere *Dichloride* von der Formel $C_6H_{10}Cl_2$ enthalten. *Jodhexanaphten*, $C_6H_{11}J$, entsteht aus dem Chlorid und Jodwasserstoff im Rohr bei 145°. Siedep. 193° bei 765 mm unter geringer Zersetzung, und 96° bei 40 mm. $D_{15^0}^{15^0} = 1{,}626$. Bei der Einwirkung von Brom auf Hexanaphten entsteht kein Monobromid. Bei Anwesenheit von Aluminiumbromid entstehen weifse Krystalle vom Schmelzp. 121 bis 123°, deren Analyse auf ein Gemisch der beiden Verbindungen,



stimmt. *Nitronaphten*, $C_6H_{11}NO_2$, entsteht neben Adipinsäure in geringer Menge bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure, sowie Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, in gröfseren Mengen beim Erhitzen mit einer Säure vom spec. Gew. 1,075 auf 115 bis 120°. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 205,5 bis 206° unter 768 mm bezw. 109° bei 40 mm. $D_{20^0}^{20^0} = 1{,}0616$. *Hexanaphtenketon (Ketohexamethylen)*, $C_6H_{10}O$, entsteht aus Nitronaphten, Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbade. Farblose Flüssigkeit mit acetonartigem Geruch. Siedep. 154,5 bis 154,6° bei 751,4 mm. $D_{0^0}^{20^0} = 0{,}9473$. *Naphtenol* oder *Hexanaphtenol* (Cyklohexanol, Oxyhexamethylen), $C_6H_{11}OH$, entsteht durch Reduction der über Pottasche geschichteten äther-alkoholischen Lösung des Ketons mit Natrium oder auch aus dem Amin durch Diazotirung. Nadelförmige Krystalle. Siedep. 161,5° bei 773 mm. Natrium bildet nur in der Wärme das Alkoholat. *o-Naphtenglycol*, $C_6H_{10}(OH)_2$, aus Naphtylen und Kaliumpermanganatlösung erhalten, krystallisirt aus Essigester in viereckigen, schiefen Tafeln vom Schmelzp. 99 bis 100°, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. *Amidonaphten* oder *Amidohexanaphten*, $C_6H_{11}NH_2$, wird aus dem Nitronaphten durch Reduction mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure erhalten. Farblose Flüssigkeit mit starkem, ammoniakartigem Geruch, an der Luft schwach rauchend. Siedep. 134° unter 768 mm. $D_{0^0}^{20^0} = 0{,}86478$. *Chlorwasserstoffsaures Amidonaphten*,

$C_6H_{11}NH_2HCl$, lange, flache, nicht verwitternde Nadeln vom Schmelzp. 204 bis 205°. *Chloroplatinat*, $(C_6H_{11}NH_2HCl)_2PtCl_4$, orangefarbige Blättchen. Chloraurat, $C_6H_{11}NH_2HClAuCl_3 + H_2O$, gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 190 bis 191° unter Zersetzung. *Chlorquecksilbersalz*, $C_6H_{11}NH_3ClHgCl_2$, büschelförmig gruppirte Nadeln oder durchsichtige Tafeln. *Bromwasserstoffsaures Amidonaphten*, $C_6H_{11}NH_2HBr$, lange, viereckige Prismen. Mit Platinchlorid und Goldchlorid entstehen schöne, hochrothe Doppelsalze. Mit Goldbromid entstehen schöne, rubinrothe, glänzende Schuppen. *Jodwasserstoffsaures Amidonaphten*, $C_6H_{11}NH_2HJ$, Nadeln. Das *salpetersaure Salz* bildet lange, durchsichtige Nadeln, das *schwefelsaure Salz* feine Blättchen, das *oxalsaure Salz* kleine Nadeln. Das Amidonaphten reagirt leicht mit Jodäthyl, das Reactionsproduct stellt jedoch ein schwer trennbares Gemenge dar. *Benzoylamidonaphten*, $C_6H_{11}NHC_7H_5O$, entsteht aus dem Amid, Benzoylchlorid und Natronlauge. Lange, seidenartige Nadeln aus absolutem Alkohol vom Schmelzp. 146,5°.
Naphtylen oder *Hexanaphtylen*, C_6H_{10} (Tetrahydrobenzol, Cyklohexan), wird erhalten aus Monochlornaphten mit alkoholischem Kali oder Chinolin. Bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Siedep. 83 bis 84° unter 752 mm. $D^{0^0}_{0^0} = 0{,}80893$. Mit rauchender Salpetersäure entsteht unter heftiger Reaction wenig Adipinsäure vom Schmelzp. 149° und eine Säure vom Schmelzp. 137 bis 139°. *1,2-Naphtylenbromid*, $C_6H_{10}Br_2$, zersetzt sich unter 210°. *1,2-Naphtylenchlorid*, $C_6H_{10}Cl_2$, Siedep. bei 187 bis 189° ohne Zersetzung. *Hexaterpene*, C_6H_8, entstehen aus den oben genannten Dichloriden durch Chinolin. Aus dem Dichlorid vom Siedep. 190 bis 192° entstand ein Terpen vom Siedep. 83 bis 86° unter 767 mm. $D^{20^0}_{0^0} = 0{,}8531$. Zieht Wasser an und oxydirt sich an der Luft. Das so gebildete Harz giebt mit Alkohol und Schwefelsäure eine himbeerrothe Färbung. Aus dem Dichlorid vom Siedep. 196 bis 198° entsteht ein Terpen vom Siedep. 83 bis 86° bei 757 mm. Unterscheidet sich von dem ersten Terpen dadurch, dafs es mit Alkoholschwefelsäure eine rein tiefviolettblaue Färbung giebt. Aus der Mischung der Chloride, $C_6H_{10}Cl_2$ und C_6H_9Cl, welche aus dem Ketohexamethylen durch Chlorphosphor entstehen, wurde vielleicht etwas Terpen, aber hauptsächlich ein Chlorid, C_6H_9Cl, erhalten. Das Terpen gab mit Schwefelsäure eine scheinbar weniger intensive himbeerrothe Färbung als das erste Terpen. Theoretisch möglich sind: ein symmetrisches [hexagon] und zwei unsymmetrische, [hexagon], [hexagon], Terpene.

Verfasser kommt zu dem Schlufs, dafs dem ersten Terpen die zweite Formel und dem zweiten die erste Formel zuzuschreiben sei. — Das reine Hexanaphten wird im Rohre durch starke Salpetersäure bei 100° fast quantitativ zu Adipinsäure oxydirt. Etwas Glutarsäure wird dem auf dem Wasserbade abgedampften Oxydationsgemisch durch Auskochen mit Benzol entzogen. Auch etwas Bernsteinsäure wurde nachgewiesen. Die *Adipinsäure* schmolz bei 150 bis 152°, die *Glutarsäure* bei 90 bis 94°. — Jodwasserstoffsäure wirkt auf Cyklohexan nicht ein, während aus seinen Derivaten hauptsächlich Methylpentamethylen durch Isomerisation entsteht. Daneben bilden sich auch geringe Mengen von Hexamethylen und etwas Hexan. *Allgemeine Charakteristik.* Hexanaphten und seine Derivate unterscheiden sich nach ihren chemischen Eigenschaften von den Benzolderivaten ebenso, wie z. B. Hexan oder ein anderer Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe. Wenn auch der Siedepunkt des Hexanaphtens dem des Benzols gleich ist, so unterscheiden sich doch die Siedepunkte der Derivate bis auf die der Nitroproducte, die einander nahe sind. Bedeutend mehr Aehnlichkeit im chemischen Charakter findet man zwischen Cyklohexan und Hexanderivaten namentlich dann, wenn man die secundären Derivate des Hexans betrachtet. In analogen Fällen gehen beide leicht in ungesättigte Kohlenwasserstoffe über. Die Chloride, Jodide, Nitro- und Amidoderivate verhalten sich vollständig analog. An die von Stohmann und Langbein ermittelten calorimetrischen Bestimmungen knüpft Verfasser folgende Bemerkungen: Die Kekulé'sche Benzolformel ist streng wissenschaftlich nicht mehr genügend. Den thermischen Erscheinungen und chemischen Veränderungen, welche Benzol bei seiner Verwandlung in gewöhnliche cyklische Verbindungen erleidet, pafst sich am besten die diagonale Formel von Claus und die prismatische von Ladenburg an. Die Verbrennungswärmen zeigen, dafs beim Uebergang des Benzols in das weniger beständige Dihydrobenzol eine Sprengung einer Paraverbindung stattfinden mufs. Durch die thermischen Untersuchungen ist eine so genügende Unterstützung dieser Formeln gegeben, dafs eine neue Hypothese überflüssig erscheint. *Frw.*

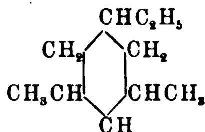
W. Markownikoff. Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen. Wladimir Rudewitsch. Untersuchung des symmetrischen Dimethyläthylnaphtens [1]). — Die Arbeit wurde unternommen, um den Bau dieses vor fünf Jahren entdeckten [2])

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 586—605. — [2]) Daselbst 25, 385. —

Kohlenwasserstoffs zu ermitteln. Durch wiederholte Destillation des von 155 bis 170° übergehenden Petroleums und Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurde die Fraction 168 bis 170° isolirt, welche 2 Proc. Pseudocumol enthielt, da daraus durch Behandlung mit Brom das bei 230 bis 231° schmelzende, nadelförmig krystallisirende *Tribrompseudocumol* erhalten wurde. Der Kohlenwasserstoff wurde durch Behandlung mit Schwefelsalpetersäuregemisch von Pseudocumol gereinigt. Er ging zwischen 168,5 und 170° bei 752 mm über und entsprach der Formel $C_{10}H_{20}$, d. h. war ein reines Dekanaphten. Entwässertes Kupfersulfat liefs den Kohlenwasserstoff unbeeinflufst. Die bei Kühlung unternommene Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid ergab eine bei der Destillation sich zersetzende hellrothe, zähe Masse, die der Analyse nach dem Gemisch der Bromide, $C_{10}H_{11}Br_3$ und $C_{10}H_{10}Br_4$, entspricht. Durch Erhitzung mit concentrirter Salpetersäure und nachherige Reduction wurde das von 204 bis 220° übergehende Gemisch der Amine, $C_{10}H_{19}NH_2$ und $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, erhalten. Rauchende Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur das Dekanaphten unter Bildung syrupartiger Sulfonsäure. Mit Jod am Rückflufskühler erhitzt, wird das Dekanaphten dehydrogenisirt; denn es giebt, mit Brom behandelt, das krystallinische Bromid $C_{10}H_{11}Br_3$ mit geringem Zusatz von $C_{10}H_{12}Br_2$. Das Tribromid schmilzt bei 218 bis 220° und ist wahrscheinlich das Tribromid des symmetrischen Trimethyläthylbenzols[1]). Im Einschlufsrohr wirkt Jod auf das Dekanaphten unter Abspaltung einer Aethylgruppe und Bildung des *Metaoctonaphtens* ein, das durch Behandlung mit Brom in Tetrabrommetaxylol übergeht. Es wurde auch das Tribromid, $C_{10}H_{11}Br_3$, isolirt, und ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{14}$, der zwischen 173 und 185° überging und mit Brom ein krystallinisches Product vom Schmelzp. 218 bis 220° gab. — *Derivate des Dekanaphtens*: Es wurden Monochloride, $C_{10}H_{19}Cl$, als eine farblose Flüssigkeit vom Camphergeruch erhalten. Das eine, das bei 110 mm zwischen 145 und 147° siedet, hat das spec. Gew. $d_0^0 = 0,9612$; $d_0^{20} = 0,9464$; das andere, welches zwischen 147 und 149° übergeht, $d_0^0 = 0,9637$. Das Dichlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, ist eine gelbliche, nach Campher riechende Flüssigkeit, die bei 60 mm zwischen 164 und 167° siedet, vom spec. Gew. $d_0^0 = 1,1022$; $d_0^{20} = 1,0865$. — Durch vierstündiges Kochen des Monochlorids mit Chinolin erhielt Verfasser die *Dekanaphtylene*, $C_{10}H_{18}$, an der Luft sich oxydirende Flüssig-

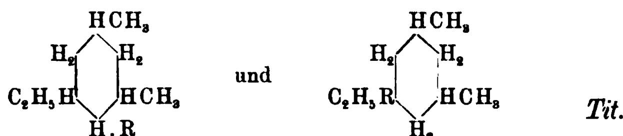
[1]) Jacobson, Ber. 7, 1434.

keiten von Terpentingeruch. Die zwischen 167,5 und 169° siedende Fraction hat $d_0^0 = 0{,}8299$; die zwischen 169 und 171° siedende — $d_0^0 = 0{,}8350$. Durch Bromirung der Naphtylene und fractionirte Destillation wurde das Monobromid vom Siedep. 100 bis 110° bei 23 mm und das Dibromid vom Siedep. 135 bis 145° bei 23 mm isolirt. — Der Essigester ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 236 bis 239°, $d_0^0 = 0{,}9323$. Das daraus erhaltene *Naphtenol*, $C_{10}H_{19}OH$, siedet zwischen 223,5 und 225°, $d_0 = 0{,}9064$, eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; er wurde durch Ueberführung ins Keton als secundärer Alkohol erkannt. Aus dem Dichlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, wurde das Terpen, $C_{10}H_{16}$, als eine farblose Flüssigkeit mit Terpentingeruch vom Siedep. 173 bis 177° bei 747 mm vom spec. Gew. $d_0 = 0{,}8618$ erhalten. — Die Nitrirung des Dekanaphtens nach der Methode Konowaloff's ergab hellgelbe Flüssigkeiten der Formel $C_{10}H_{19}NO_2$. Die tertiäre Nitroverbindung siedet bei 40 mm zwischen 146 und 148°, die secundäre zwischen 148 und 150°. Das *Bromnitrodekanaphten*, $C_{10}H_{18}BrNO_2$, ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_0 = 1{,}3740$. Die Amine sind farblose, nach Ammoniak riechende Flüssigkeiten; das tertiäre Amin siedet bei 199 bis 201° bei 754 mm. Die Salze des tertiären Amins: das Oxalat und Chlorid krystallisiren, letzteres in Würfeln. Das Formiat — ein dicker Syrup, das Platinat — ein rother, das Aurat — ein gelber Syrup. — Das secundäre Amidodekanaphten siedet bei 202 bis 204° bei 754 mm. Von seinen Salzen sind das Oxalat und Platinat krystallinisch, letzteres in kaltem Wasser unlöslich; das Formiat und Chlorid sind syrupartig. — Aus dem tertiären Amin wurde mit Kaliumnitrit das entsprechende tertiäre Naphtenol, $C_{10}H_{19}OH$, vom Siedep. 204 bis 206° bei 749 mm als eine farblose, dicke Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}9111$ erhalten. Das secundäre Amin ergab einen gleich beschaffenen Alkohol vom Siedep. 207 bis 211°. — Zum Schlufs stellt Verfasser die Vermuthung auf, dafs in der von ihm untersuchten Petroleumfraction vom Siedep. 168 bis 170° als Hauptproduct *das symmetrische Dimethyläthylcyklohexan* enthalten ist von der Formel:



Anmerkung Markownikoff's. Die Fortschritte, die im Gebiete der Naphtene seit den zwei Jahren nach Abschlufs vorstehender

Arbeit gemacht sind, erlauben, einige weitere Schlüsse über den Bau der untersuchten Derivate zu ziehen. So schreibt Markownikoff den beschriebenen Chloriden und auch dem aus denselben dargestellten Dekanaphtenol die secundäre Structur zu. Für die secundären und tertiären Derivate hält Markownikoff folgende Formeln für die wahrscheinlichsten:



Tit.

Bruno Bruhn. Ueber die Constitution und die Entstehung der Naphtene [1]). — Nach den Arbeiten der letzten Jahre über die Stereochemie des Kohlenstoffatoms entspricht der Zusammensetzung C_nH_n eines Kohlenwasserstoffs am besten der Benzolring wegen seiner vollständigen Symmetrie, geringen Raumverdrängung und mithin grofsen Beständigkeit, während bei der Zusammensetzung C_nH_{2n} der Fünfring bei völliger Symmetrie den Valenzen des Kohlenstoffatoms den geringsten Zwang anthut. Während dementsprechend der Sechsring in seiner Bildung überall da begünstigt wird, wo die Zusammensetzung C_nH_n aus irgend welchen Gründen gegeben ist, wie dies bei der fossilen Kohle der Fall sein wird, welche die mannigfaltigen Benzolderivate liefert, so sollte man den Fünfring dort am meisten vorfinden, wo durch primäre Gründe die Zusammensetzung C_nH_{2n} bedingt ist. Letzteres könnte bei dem Erdöl und seinen Verwandten, Asphalt u. s. w. der Fall sein. Die darin enthaltenen Naphtene, denen die Zusammensetzung C_nH_{2n} zukommt, werden auf Grund vieler Beobachtungen von Beilstein, Kurbatow, Markownikoff als hydrirte Benzolkörper aufgefafst, besonders deshalb, weil häufig der Uebergang von Naphtenen in Benzolderivate festgestellt worden ist. Aber diese Uebergänge lassen sich auch unter Zugrundelegung eines Fünfringes erklären, was Verfasser an drei Beispielen durchführt, wenn man dabei berücksichtigt, dafs einerseits der Fünfring durch die scharf wirkenden Mittel zur Wasserstoffabgabe gezwungen wird, andererseits aber ein Fünfring, C_5H_5, dem Gesetze der paaren Atomzahlen widerspricht und der Eintritt von Doppelverbindungen niemals eine symmetrische Structur zulassen würde, und dafs ferner die Neigung zur Bildung des Sechsringes wegen seiner geringen Raumerfüllung eine grofse ist. Dazu kommt, dafs

[1]) Chemikerzeit. 22, 900—902.

ähnliche Umwandlungen schon bekannt sind. Beim Nitriren von zweifellos reinem Methylpentamethylen hat Aschan[1]) Nitrobenzol gefunden. Der Hang zur Sechsringbildung aus dem Fünfring ist offenbar bei längerer Seitenkette gröfser. Daher ist es vielleicht gekommen, dafs die niedrigsten Glieder der Fünfringkörper auch wirklich in den Erdölen constatirt sind. Verfasser glaubt, dafs in der ganzen kaukasischen Naphta nicht eine Spur eines hexahydrirten Benzolabkömmlings vorhanden ist, welche Ansicht sich auf die von Markownikoff[2]) construirten Curven stützt. Alle Ungenauigkeiten und Mängel an Uebereinstimmung bei diesen Curven mit der Theorie heben sich bei Voraussetzung eines Fünfringes. Die Maxima der Curven würden dem Pentamethylen, dem Methylpentamethylen u. s. w. entsprechen, die auf sie folgenden Minima denjenigen Isomeren derselben, welche zwei benachbarte Seitenketten haben, wie 1,2-Dimethylpentamethylen, 1,2-Methyläthylpentamethylen u. s. w. Da zwischen dem Methylpentamethylen und dem Aethylpentamethylen kein solches Isomeres möglich ist, bleibt die Senkung aus. Für das Hexamethylen ist in der Curve kein Platz. Damit fällt die Hauptstütze der Sechsringtheorie, da nicht einzusehen ist, warum dieses fehlen, dagegen alle möglichen Homologen in der Curve vertreten sein sollten. Dafs das vermeintliche Hexamethylen (Hexanaphten) thatsächlich Methylpentamethylen ist, geht aus der Bromirung zu Brommethylpentamethylen und aus dem Uebergang bei der Oxydation in Bernsteinsäure und Glutarsäure hervor, was bei Annahme eines Fünfringes der am tertiären Kohlenstoffatom erfolgenden Oxydation entspricht. Die von Aschan[3]) zuerst hergestellte Säure, $C_7H_{12}O_2$, hält Verfasser für *Pentamethylenessigsäure*, ohne Belege dafür angeben zu können. Verfasser beschäftigt sich noch weiter mit der Frage, wie die in der Naphta vorhandenen Verbindungen wohl entstanden sind, wenn man ihre Entstehung mit der Engler'schen Theorie in Einklang bringen will. Die Entstehung aus Oelsäure hat die gröfste Wahrscheinlichkeit. Durch die geologischen Einflüsse haben sich durch Sprengung der doppelten Bindung Ringschlüsse gebildet, wobei nach der Baeyer'schen Spannungstheorie der Fünfring die günstigsten Bedingungen hatte. Es ist nicht einzusehen, warum unter gröfserer Spannung sich auch nur 1 Mol. eines Vier-, Drei- oder Sechsringes bilden sollte. Für die Fünfringbildung sind mehrere Möglichkeiten. Das Molekül

[1]) Ber. 31, 1806. — [2]) Ann. Chem. 301, 154—202; vgl. vorstehende Referate. — [3]) Ber. 30, 1224; JB. f. 1897, S. 1729.

der Oelsäure kann ganz aus einander gehen, wobei die beiden getrennten Kohlenstoffatome mit dem fünften Kohlenstoffatom den Ring schliefsen, indem sie je ein Wasserstoffatom an erstere abgeben, wobei folgende Körper entstehen (die Carboxylgruppe ist schon vorher durch Kohlensäureabspaltung zerstört):



$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \rightarrow CH_3.CH_2.CH_2.CH_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2$

Nononaphten

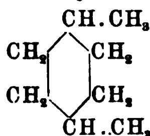


und $CH_2CH_2CH_2CH_2CHCH_2CH_2CH_3$.

Octonaphten.

Oder die Ringbildung findet nur einmal statt, indem, von der doppelten Bindung aus gerechnet, nach der einen oder anderen Seite hin, das fünfte Kohlenstoffatom veranlafst wird, unter Abgabe eines Wasserstoffatoms an die neben der Doppelbindung freigewordene Valenz einen Ring zu bilden. Dabei würden Körper der Fettreihe erhalten, welche in sich einen Fünfring enthielten. Auch die Bildung der Petrolsäuren kann mit Hülfe dieser Hypothese erklärt werden. *Frw.*

N. Zelinsky u. S. Naumow. Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. VII. Abhandlung. Ueber 1,4-Dimethylhexamethylen. [Synthese eines zweiten Octonaphtens] [1]). — Die Verfasser stellten aus *Dimethylsuccinylobernsteinsäureester* neben *Dimethyldiketohexamethylen* ein *stereoisomeres Diketon*, $C_8H_{12}O_2$, her, büschelförmige Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117°. Beide Modificationen wurden in *Dimethylchinit* übergeführt. Das *Dibromid* wurde in einer flüssigen und einer bei 93 bis 94° schmelzenden Modification erhalten. Das *Dijodid* wurde mittelst Zinkpalladium in den Kohlenwasserstoff, *1,4-Dimethylhexamethylen*, *Hexahydro-p-xylol*,



übergeführt. Der Siedepunkt liegt bei 118,2 bis 118,6°. Molekularrefraction und Brechungsvermögen wurden bestimmt. *Tetrabrom-p-xylol* schmilzt bei 252 bis 253°. *L. H.*

Emily C. Fortey. Hexamethylen aus amerikanischem und galizischem Petroleum [2]). — Hexamethylen aus galizischem Petroleum siedet bei 80,8°. Es wurden folgende Derivate hergestellt: *Monochlorhexamethylen*, $C_6H_{11}Cl$, entsteht durch Einleiten von

[1]) Ber. 31, 3206—3208. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 932—949; Chem. News 77, 207; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1082.

Chlor in die Flüssigkeit. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 768 mm bei 141,3 bis 141,6° siedet. *Dichlorhexamethylen*, $C_6H_{10}Cl_2$, wird zusammen mit obiger Verbindung und etwas Trichlorhexamethylen erhalten beim Einleiten von Chlor in heifses Hexamethylen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die unter dem Einflufs der Luft blau wird. Sie siedet bei 194 bis 195°. Beide Verbindungen geben beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine tiefe Rothfärbung. Erhitzt man Dichlorhexamethylen mit Chinolin, so erhält man eine kleine Quantität einer zwischen 80 und 90° siedenden Substanz, welche Dihydrobenzol zu sein scheint. Die alkoholische Lösung giebt mit Schwefelsäure eine blaue Färbung. *Tetrahydrobenzol*, C_6H_{10}, wurde erhalten durch Erhitzen von Monochlorhexamethylen mit Chinolin. *Monobromhexamethylen* wurde in kleiner Menge erhalten durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Tetrahydrobenzol. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich bei 162 bis 163° zersetzt. *Dibromhexamethylen* ist ein schweres, farbloses Oel vom Siedep. 145 bis 146° (bei 100 mm Druck). *Tetrabromhexamethylen* schmilzt bei 184°. *Chlorhydroxyhexamethylen*, $C_6H_{10}Cl . OH$, entsteht aus Tetrahydrobenzol mit unterchloriger Säure. Pentamethylen scheint im galizischen Petroleum nicht vorhanden zu sein. *L. H.*

Eduard Buchner und Andreas Jakobi. Ueber Derivate des Cykloheptans[1]). [III. Mittheilung][2]). — *Chlorsuberancarbonsäure* (1-Chlorcykloheptanmethylsäure), $C_8H_{13}O_2Cl$, wird erhalten durch Erhitzen der Oxysuberancarbonsäure mit Phosphorpentachlorid. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 42 bis 44°. *Suberencarbonsäureamid* (Δ^1-Cykloheptenmethylsäureamid), $C_8H_{13}NO$, wird erhalten durch Kochen obiger Säuren mit Natronlauge und Eintragen des mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorids in Ammoniak. Blättchen vom Schmelzp. 125 bis 126°. *Suberencarbonsäurebibromid* (1,2-Dibromcykloheptanmethylsäure), $C_8H_{12}Br_2O_2$. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 135°. *Suberancarbonsäure* (Cykloheptanmethylsäure), erhält man durch Reduction der Suberencarbonsäure. Sie bildet ein stechend riechendes Oel. *Amid*, $C_8H_{15}NO$. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 194 bis 195°. *Bromsuberancarbonsäure* (1-Bromcykloheptanmethylsäure), $C_8H_{13}BrO_2$. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 91°. *L. H.*

E. Müller. Ueber pyrogene Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot[3]). — Mit Hülfe eines eingehend beschriebenen und

[1]) Ber. 31, 2004—2009. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1242. — [3]) J. pr. Chem. [2] 58, 1—50; Zeitschr. f. Gasbel. 41, 221, 238, 256, 272.

durch Zeichnung erläuterten Apparates wurden Vergasungsversuche mit *Gasöl* — bekanntlich ein Gemisch hochsiedender Oele des Braunkohlentheers, welches in der Thüringer Paraffinindustrie als Nebenproduct gewonnen wird —, *Phenol*, *Kreosot* und Mischungen des ersteren mit den beiden letzteren vorgenommen, um zu erfahren, warum ein Gehalt an Phenolen die Gasöle zur Oelgasbereitung weniger geeignet macht. Das Gasöl wurde vor der Vergasung durch Behandlung mit Natronlauge vom Kreosot vollständig befreit. Es lieferte, wie bekannt, in der Hauptsache Paraffin- und Aethylenkohlenwasserstoffe, nur Spuren von Acetylen und 5,84 Proc. Benzol, wovon etwa zwei Drittel im Theer und ein Drittel im Paraffinöl. *Phenol* wird bei 700 bis 800° vollständig zersetzt, und zwar im Wesentlichen gemäfs der Formel $C_6H_6O = CO + 6H + 5C$. Die Ausbeute an Benzol betrug weniger als 5 Proc. Dies steht im Widerspruch mit einer Angabe von Watson Smith, dagegen im Einklang mit einer solchen von A. W. v. Hofmann. Versuche mit einem *Steinkohlentheerkreosot*, d. h. mit einem Gemisch der drei isomeren Kresole, ergaben bis zu 17,73 Proc. *Benzol*, dessen Bildung somit durch die Methylgruppe begünstigt wird. Im Uebrigen war der Zersetzungsprocefs zwischen 700 und 800° analog demjenigen des Phenols. Endlich ergaben Versuche mit Gemischen von Gasöl und Phenol bezw. Kreosot, dafs über 700° beide gleichmäfsig vergasen. Die *Leuchtkraft* des erhaltenen Gases ist aber aus dem Grunde eine viel geringere, weil die Phenole in der Hauptsache lichtlos brennende Gase liefern (s. o.). Unter 700° hört die Zersetzung der Phenole auf, es findet lediglich Destillation derselben statt. Auch über 700° ist die Zersetzung insofern keine vollständige, als nur das Kohlenoxyd und ein Theil des Wasserstoffs abgespalten werden, während der kohlenstoffreiche Rest in das Gasöl übergeht. *Fa.*

Hermann Eisenlohr. Beiträge zur Kenntnifs des Vergasungsvorganges bei der Vergasung von Gasölen [1]. — Mit Hülfe des Vergasungsapparates von Wernecke wurde eine grofse Zahl von Versuchen ausgeführt, aus deren Resultaten die nachstehenden Schlufsfolgerungen gezogen wurden. 1. Der *Vergasungswerth* von *Gasölen* wird durch deren *Paraffingehalt* bedingt. 2. Die specifisch schwersten Oele sind für die Vergasung deshalb unbrauchbar, weil sie bedeutende Mengen hochmolekularer, ungesättigter Verbindungen enthalten, durch welche der günstige Einflufs des Paraffins nicht zur Geltung kommt. 3. Die *Vergasungstemperaturen*

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 549—553.

verschiedener Gasöle liegen niemals so weit aus einander, dafs in einem Falle schon weitgehende Zersetzung eintritt, wo im anderen noch Destillation stattfindet. 4. Der ungünstige Einflufs der *ungesättigten Kohlenwasserstoffe* allein erklärt die ungünstigen Resultate beim Mischen specifisch schwerer mit specifisch leichten Oelen. *Fa.*

F. Meffert in Berlin. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Ammoniak. [D. R.-P. Nr. 99254][1]). — Ein inniges Gemisch von Mineralölen irgend welcher Herkunft und überhitztem Dampf wird in feuerfesten Retorten, die event. mit feuerfestem Material gefüllt sind, auf starke Hellrothgluth (1200 bis 1400°) erhitzt. Das Verfahren kann auch mit der Destillation der Steinkohlen verbunden werden, indem man das Gemenge der Oele mit dem überhitzten Wasserdampf in die hellroth glühenden Koksöfen einführt. Die condensirbaren Producte bestehen meist aus *aromatischen Kohlenwasserstoffen* (Benzol und Homologe, Naphtalin), Phenolen und Ammoniak. *Sd.*

W. N. Hartley und J. J. Dobbie. Notiz über die Absorptionsbanden im Spectrum des Benzols[2]). — Die früher beobachteten sechs Absorptionsbanden konnten nicht gemessen werden, da es unmöglich war, ein continuirliches Spectrum zu erhalten. Bei Anwendung eines weiten Schlitzes, von Linsen grofser Brennweite und eines starken Funkens ist das Spectrum zwar continuirlich, aber die Messung der Linien noch ungenau. Die Absorptionsbanden waren alle nach dem am wenigsten brechbaren Ende abgelenkt. Es ist anzunehmen, dafs die Absorptionsbanden aus Gruppen von Linien bestehen, die an der stärker brechbaren Seite stärker und einander näher sind als an der minder brechbaren Seite. Bei Verwendung starker Funken, die zwischen Cadmiumelektroden übergehen, war eine genaue photographische Messung der Absorptionsbanden möglich. Die erhaltenen Resultate, verglichen mit denen, welche Pauer[3]) bei der Prüfung des Benzoldampfes erhielt, zeigen, dafs dessen schwache Linie λ 2670 identisch ist mit der ersten Absorptionsbande und dessen schwache Linie λ 2390 bis 2360 mit der sechsten in alkoholischer Lösung von Benzol beobachteten Absorptionsbande. *L. H.*

E. Müller. Absorption von Benzol in Wasser und Paraffinöl[4]). — Benzoldampf löst sich nicht wie ein echtes, dem Henry'schen

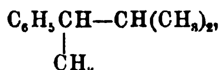
[1]) Patentbl. 19, 777. — [2]) Chem. News 77, 103; Chem. Soc. J. 73, 695—697. — [3]) Wiedem. Ann. 61, 362; JB. f. 1897, S. 207. — [4]) J. f. Gasbel. 41, 433—435.

Gesetz unterworfenes Gas proportional seinem Partialdruck in Wasser. Bei Verschiedenheit des Partialdrucks um das Achtfache schwankte die absorbirte Benzolmenge nur um das Dreifache. Bei 15° verhielt sich bei einer 7,59 volumproc. Benzolluft das Wasser zum absorbirten Benzoldampfvolumen wie 100 zu 51, bei einer 1,55 volumproc. Benzolluft dagegen wie 100 zu 23. Der Verfasser erörtert weiter die Verwendbarkeit des Paraffinöls („Paraffinum liquidum“ des Deutschen Arzneibuches) als Absorptionsmittel zur Bestimmung des Benzols im Leuchtgas und constatirt, dafs mindestens 90 Proc. des Benzols absorbirt werden, somit Paraffinöl den bisher vorgeschlagenen Absorptionsflüssigkeiten weit überlegen ist. Abkühlung unterstützt wesentlich die Wirkung des Paraffinöls als Absorptionsmittel für Benzol. *Gthr.*

M. Konowaloff und J. Jegoroff. Ueber die Isomerisation bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel-Crafts'schen Methode. III. Ueber die Synthese der Amylbenzole und deren Derivate[1]. — Es wurden 100 Thle. Benzol, 30 Thle. Isoamylchlorid und 3 Thle. Aluminiumchlorid zum Sieden erhitzt. Durch Fractionirung der Reactionsproducte wurde ein bei 188 bis 189° siedendes *Amylbenzol* isolirt. Dasselbe wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,075 in Einschlufsröhren bei 105° nitrirt. Das nach Abdestilliren des Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf zurückgebliebene Nitroproduct wurde mit Natriumalkoholat geschüttelt und mit Wasser zersetzt, wobei ungefähr 38 Proc. desselben in Lösung gingen. Die in Lösung gegangene secundäre Nitroverbindung wurde mit Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Sie siedet bei 20 mm zwischen 159 und 161°, $d_0^0 = 1{,}08991$. Mit Permanganat wird sie zu Benzoësäure oxydirt. Das daraus erhaltene Amin siedet bei 756 mm zwischen 232 und 235°, liefert krystallinische Salze mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Platinchlorwasserstoffsäure. — Aus dem ungelösten Theil wurde durch Destillation die bei 20 mm zwischen 151 und 153° übergehende tertiäre Nitroverbindung gewonnen; $d_0^0 = 1{,}09414$; $d_0^{20} = 1{,}07825$. Das daraus erhaltene Amin siedet bei 739 mm zwischen 226 und 227°; $d_0^0 = 0{,}95239$, $d_0^{20} = 0{,}93482$. Es liefert krystallinische Salze mit Kohlensäure, Salzsäure und Pikrinsäure. Das salzsaure Amin wird zu Benzoësäure oxydirt. — Auf Grund früher beschriebener Regelmäfsigkeiten und der erhaltenen Oxydationsproducte legen Verfasser den Nitroverbindungen die Formeln:

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1031—1035.

$C_6H_5C(CH_3)(NO_2).CH(CH_3)_2$ und $C_6H_5CH(NO_2).CH_2CH(CH_3)_2$ bei. — Nach mehrfacher Nitrirung des obigen Amylbenzols vom Siedep. 188 bis 189° blieb ein Theil desselben unverändert, was auf das Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffs schliefsen läfst, dessen mit der Phenylgruppe benachbartes C-Atom keinen Wasserstoff besitzt. Somit isomerisirt sich das Isoamylchlorid bei der Temperatur von 0° bis 80° nicht ganz. Die resultirenden Kohlenwasserstoffe sind: 1. *Isoamylbenzol*, $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)_2$, 2. *Isopropylmethylphenylmethan*,



3. *Dimethyläthylphenylmethan*, $C_6H_5C\lessgtr\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{C_2H_5}$. *Tit.*

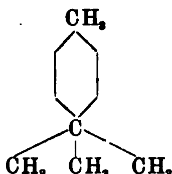
M. Konowaloff. IV. Die Isomerisation des Isobutylradicals[1]. — Der Zweck der Arbeit war, den Einflufs zu untersuchen, welchen die Methylirung des Benzols auf die Isomerisationsfähigkeit ausübt. Für die Synthese wurden Isobutylchlorid und Toluol in den oben[2]) angegebenen Mengen angewandt und die Reaction zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Erwärmen geleitet. Die Hauptfraction von 188 bis 188,5° wurde, wie oben, nitrirt, wobei nur primäre Nitroproducte erhalten wurden. Durch Permanganat wird die Nitroverbindung zu Terephtalsäure, m- und p-Butylbenzoësäure oxydirt. Daraus folgen die Structurformeln der erhaltenen Nitrokohlenwasserstoffe:



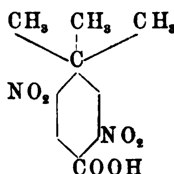
Verfasser führt mehrere Fälle an, wo durch Isomerisation des Isobutylradicals das tertiäre Butylradical entsteht, was für die Leichtigkeit dieser Umwandlung spricht. Die Oxydation der *Butyltoluole* zu Butylbenzoësäure läfst sich unter die allgemeine Regel ordnen, dafs die Oxydation zuerst die unmittelbar am Phenyl stehenden CH_2- und CH-Gruppen der Kette angreift, falls aber solche Gruppen fehlen, die Wirkung des Reagens sich auf die mit dem Phenyl verbundenen Methylgruppen erstreckt. *Tit.*

A. Verley. Ueber tertiäres Parabutyltoluol und einige seiner Derivate[3]). — Wenn man ein Gemisch eines aromatischen Kohlenwasserstoffs: Benzol, Toluol, Xylol u. s. w. mit Isobutylalkohol in rauchende Schwefelsäure einträgt, erhält man leicht substituirte Isobutylderivate. *Isobutyltoluol*, dessen Formel

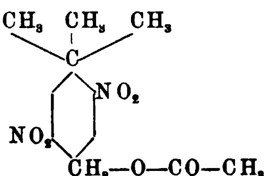
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1036—1040. — [2]) Daselbst, S. 1031, s. vorstehendes Referat. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 67—74.



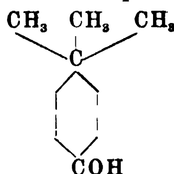
ist, siedet bei 190°. *Dinitro-p-isobutyltoluol*, $C_{11}H_{14}(NO_2)_2$, besitzt Moschusgeruch. Die Krystalle schmelzen bei 87 bis 88°. *Brom-p-isobutyltoluol*, $C_6H_4(C_4H_9)CH_2.Br$, besitzt einen starken, die Augen reizenden Geruch. *p-Isobutylbenzylalkohol* ist ein angenehm riechendes Oel, dessen Formel der des p-Butylbenzylalkohols entspricht. Beim Nitriren dieses Körpers erhält man *Dinitro-p-isobutylbenzoësäure*,



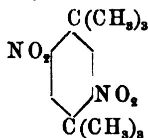
p-Isobutylbenzylacetat ist ein angenehm riechendes Oel. *Dinitro-p-isobutylbenzylacetat*,



bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 92,5°. *p-Butylbenzaldehyd*,



ist ein Oel mit Bittermandelgeruch. Beim Stehen an der Luft wandelt es sich in *p-Butylbenzoësäure* vom Schmelzp. 164° um. *p-Isobutylbenzol* siedet bei 165 bis 166°. *p-Diisobutylbenzol* schmilzt bei 71° und bildet grofse Krystalle. *Dinitro-p-diisobutylbenzol*,



schmilzt bei 177°. *p-Acetylisobutylbenzol* ist ein angenehm riechendes Product vom Siedep. 136 bis 137° (20 mm). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht p-Butylbenzoësäure. Weitergehende Nitrirung liefert die Dinitrobutylbenzoësäure. Durch Bromiren und Oxydation des Bromids mit Kaliumpermanganat erhält man *p-Isobutylphenylglyoxylsäure*, welche beim Erhitzen mit Anilin und Zersetzen mit Schwefelsäure Isobutylbenzaldehyd giebt.

L. H.

P. Jannasch und A. Bartels. Ueber *Hexaäthylbenzol.* [I. Mittheilung][1]). — Aus Benzol und Aether mit Aluminiumchlorid entsteht *Hexaäthylbenzol*, $C_6(C_2H_5)_6$. Die grofsen Nadeln schmelzen bei 126° und sieden bei 298 bis 299°. Mit Jod zusammengebracht unter Bromüberschufs, entsteht ein farbloses Oel, welches, in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten der Flüssigkeit kleine, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 112,5° und Siedep. 325 bis 330° liefert. Die Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit *p-Dibromtetraäthybenzol*. Die Nitroverbindung, *Dinitrotetraäthylbenzol*, bildet seidenglänzende Nadeln und schmilzt bei 144°. *p-Diamidotetraäthylbenzol* entsteht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Die grofsen Krystalle schmelzen bei 92°. Beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht ein gelb gefärbter, chinonartig riechender Körper vom Schmelzp. 56°. Die Nitrirung des Hexaäthylbenzols führte zu einem bei 111° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Nitroderivat. *L. H.*

G. Tammann in Dorpat. Verfahren zur Gewinnung von Homologen des Naphtalins aus Erdöl. [D. R.-P. Nr. 95579][2]). — Erdöl oder Destillationsproducte bituminöser Stoffe werden bis zur Erschöpfung mit rauchender Schwefelsäure behandelt, die entstandenen Sulfosäuren durch einen Strom überhitzten Wasserdampfes zersetzt und destillirt und die übergegangenen Producte (Naphtalin und Homologe) in üblicher Weise gereinigt. Die Reinigung kann auch durch Krystallisation der Kalksalze der Sulfosäuren geschehen. Neben *Naphtalin*, *α-* und *β-Methylnaphtalin* wurden so noch *Dimethyl-*, *Trimethyl-* und *Tetramethylnaphtalin* abgeschieden. *Sd.*

R. Walther. Zur Kenntnifs ungesättigter Kohlenwasserstoffe. [Vorläufige Mittheilung][3]). — Beim Studium der Condensation von Aldehyden mit Cyanverbindungen wurde beobachtet, dafs dieselbe auch durch blofses Erhitzen der Componenten stattfindet. Bei dem Einschlufs von Benzylcyanid und Benzaldehyd findet

---

[1]) Ber. 31, 1716—1718. — [2]) Patentbl. 19, 53. — [3]) J. pr. Chem. [2] 57, 111—112.

oberhalb 200° jedoch nicht nur Wasseraustritt statt, sondern secundär auch Verseifung der Cyangruppe und Abspaltung von Kohlensäure. Es wurde durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure unter Druck direct *Stilben* erhalten. In analoger Weise wurden auch Salicylaldehyd und Cuminaldehyd umgesetzt. *L. H.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Hexachloräthan auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid[1]). — Verfasser untersuchte, ob man durch Ersatz der Chloratome im Hexachloräthan durch aromatische Radicale zum Hexaphenoläthan oder Diphenylanthracen gelangen kann. 100 g Hexachloräthan in 1000 ccm Benzol wurden mit 100 g Chloraluminium auf 70 bis 75° erhitzt. Das Reactionsproduct enthält Hexachloräthan, Chlorbenzol und *Anthracen*. Es sind demnach im Hexachloräthan an Stelle von vier Chloratomen zwei Phenylgruppen, für die zwei anderen Choratome zwei Wasserstoffatome eingetreten. *L. H.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Pentachloräthan, (CCl_3-CCl_2H), und Perchloräthylen, ($CCl_2=CCl_2$), auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid[2]). — Behandelt man Pentachloräthan mit Benzol und Chloraluminium analog wie oben, so entsteht *Triphenylmethan* und *Anthracen*. Perchloräthylen giebt unter gleichen Bedingungen nur *Anthracen* in grofser Menge. *L. H.*

Paul Rabe. Synthesen des Phenanthrens und hydrirter Phenanthrenderivate aus α-Naphtoësäure[3]). — Es wurde das Additionsvermögen von Malonsäure- und Acetessigester an alicyklische Verbindungen mit einer doppelten Bindung in der geschlossenen Kohlenstoffkette untersucht. *α-Naphtoësäure* wurde erhalten durch Verseifung des α-Naphtonitrils. Durch Reduction der Säure mit Natriumamalgam entsteht *Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäure*. Der *Aethylester* derselben ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 305 bis 306°. Durch Condensation mit Acetessigester liefert er *Diketooctohydrophenanthrencarbonsäureester*, ein dickflüssiges Oel. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht *Diketooctohydrophenanthrencarbonsäure*, welche beim Erhitzen in *Diketooctohydrophenanthren* übergeht. Kleine, hexagonale Prismen vom Schmelzp. 160°. Das *Baryumsalz* ist ein gelbliches Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. Mit Eisenchlorid giebt das Diketooctohydrophenanthren keine charakteristische Färbung. Es reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 554—557. — [2]) Daselbst, S. 557—559. — [3]) Ber. 31, 1896—1902.

Silberlösung. Mit Diazobenzolchlorid erhält man das *Phenylhydrazon.* Orangefarbene Krystalle vom Schmelzp. 156°. Bei der Zinkstaubdestillation wird die Diketoverbindung zum *Phenanthren* reducirt. *L. H.*

Paul Cohn. Ueber die Bildung zweier neuer Kohlenwasserstoffe [1]). — Erwärmt man *Cyklophenylenbenzylidenoxyd* [2]), C_6H_4–O–$CH(C_6H_5)$, oder *Phenobenzylamin [o-Oxybenzhydrylamin]* [2]), $C_6H_4(OH)$–$CH(NH_2)$–C_6H_5, mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Rohr auf 140 bis 150°, so lassen sich aus dem Reactionsproduct *symmetrisches Triphenylpropan,* $C_{21}H_{20}$, und *symmetrisches Tetraphenylbutan,* $C_{28}H_{26}$, in Form dicker, angenehm riechender Oele isoliren. *Fa.*

M. Gomberg. Ueber Tetraphenylmethan [3]). — Im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen [4]) theilt Verfasser mit, daſs sich die Oxydation des Triphenylmethanhydrazobenzols durch Salpetrigsäuregas in ätherischer Lösung vollzieht. *Triphenylmethanazobenzol* geht mit Brom über in ein *Perbromid,* $(C_6H_5)_3CBr.Br_3$, welches beim Kochen der alkoholischen Lösung in Triphenylcarbinol übergeht. Erhitzt man die Azoverbindung mit Sand, so entsteht *Tetraphenylmethan,* $C(C_6H_5)_4$, in sehr geringer Menge. Schmelzp. 272°. Trägt man in gekühlte Salpetersäure ein, so entsteht *Tetranitrotetraphenylmethan,* $(C_6H_4NO_2)_4C$. Die weiſsen Nadeln schmelzen bei 275°. Mit Natriumäthylat giebt die Verbindung keine Farbenreaction. Unter der Einwirkung von Zink und Eisessig entsteht ein Rosanilinfarbstoff, der sich vom Fuchsin nicht unterscheiden läſst. *L. H.*

Halogenderivate.

Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Darstellung im Kern fluorirter aromatischer Verbindungen. [D. R.-P. Nr. 96153] [5]). — Diazochloride werden in wässeriger Lösung direct durch Fluſssäure zersetzt und liefern im Kerne *fluorirte aromatische Verbindungen.* *Sd.*

Fréd. Swarts. Ueber einige Fluorderivate des Toluols. [Erste Mittheilung] [6]). — Zur Darstellung der Fluorderivate wurde Benzo-

[1]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 137—138; Ref. Chem. Centr. 69, II, S. 284. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 267; JB. f. 1895, S. 1574. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 773—780. — [4]) JB. f. 1897, S. 1748. — [5]) Patentbl. 19, 210. — [6]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 375—420.

trichlorid mit Antimonfluorür behandelt. *Difluorchlortoluol*, $C_6H_5 . CClF_2$, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 142,6°. Zur Darstellung erhitzt man zwei Drittel des Gewichtes an Antimonfluorür auf 1 Gewichtsthl. Benzotrichlorid rasch zum Sieden und erhält fünf Minuten lang bei dieser Temperatur. Es entsteht noch *Trifluortoluol*, $C_6H_5CF_3$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 103,5°, welche durch rauchende Salpetersäure übergeführt wird in *m-Nitrotrifluortoluol*, $NO_2 . C_6H_4 . CF_3$. Die farblose Flüssigkeit siedet bei 201,5° unter 768 mm Druck. *Trifluor-m-toluidin*, $NH_2 . C_6H_4 . CF_3$, wird erhalten durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Die farblose Flüssigkeit siedet bei 187,5°. Das *Chlorhydrat* bildet weifse Nadeln. Das *Nitrat* bildet auch weifse Krystalle. *Acetotrifluortoluidin* ist eine weifse, krystallinische Substanz vom Schmelzp. 103°. Es wurde die Diazoverbindung dargestellt und aus dieser *Trifluor-m-tolunitril*, $CN . C_6H_4 . CF_3$. Schmelzp. 14,3°; Siedep. 189°. Bei der Verseifung entstehen daraus *Isophtalsäure* und *Trifluor-m-toluylsäure*. Letztere schmilzt bei 103° und siedet bei 238,3°; sie bildet Natrium-, Silber-, Blei- und Baryumsalze. Sie ist eine ziemlich starke Säure, setzt Essigsäure aus Natriumacetat in Freiheit. Es wurden noch einige physikalische Constanten der Säure bestimmt. *L. H.*

V. Thomas. Chlorirende Wirkung des Eisenchlorids in der aromatischen Reihe [1]). — Die Chlorirung des Benzols mit Eisenchlorid beginnt schon bei Zimmertemperatur, beim Siedepunkt des Benzols ist sie am energischsten. Das entstandene Product ist *Monochlorbenzol*. Man kann so nach einander alle Chlorbenzolderivate erhalten, bis zum Hexachlorbenzol. Brombenzol geht beim Erhitzen mit Eisenchlorid über in *p-Chlorbrombenzol*. Mit Toluol entsteht ein Gemenge der drei isomeren Monochlortoluole. Auf Benzylchlorid wirkt Eisenchlorid condensirend. *L. H.*

V. Thomas. Austausch der Halogene unter einander in der aromatischen Reihe [2]). — 1,4-Dibrombenzol giebt, mit Eisenchlorid am Rückflufskühler gekocht, Salzsäure. Das Hauptproduct der Reaction ist *Monobrompentachlorbenzol*, C_6BrCl_5, weifse Nadeln vom Schmelzp. 228°. Das abgespaltene Bromatom ist an Eisen gebunden. *L. H.*

A. Mouneyrat und Ch. Pouret. Ueber die Chlorirung des Benzols mittelst Aluminiumchlorid [3]). — *Monochlorbenzol* entsteht durch Einleiten von Chlor in ein auf 50 bis 55° erhitztes Gemenge

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 459—462; Compt. rend. 126, 1211—1214. — [2]) Compt. rend. 127, 184—186. — [3]) Daselbst, S. 1025—1028.

von Benzol und Aluminiumchlorid. Bei längerem Einleiten entstehen *p-* und *o-Dichlorbenzol*. Die *Trichlorbenzole* wurden aus den Di-Verbindungen analog erhalten. Ebenso erhält man *Tetra-*, *Penta-* und *Hexachlorbenzol*. *L. H.*

A. Mouneyrat und Ch. Pouret. Einwirkung von Brom auf Monochlorbenzol in Gegenwart von wasserfreiem Chloraluminium. Darstellung von p-Bromchlorbenzol, $C_6H_4Cl^1Br^4$ [1]). — Die Verfasser versuchten die Frage zu beantworten, ob in der aromatischen Reihe Reactionen im Sinne folgender Gleichung stattfänden: $C_6H_mCl_n + Br_2 = C_6H_{(m-1)}Cl_nBr + HBr$. Bringt man Monochlorbenzol mit wasserfreiem Brom zusammen, so findet keine Einwirkung statt. Giebt man jedoch Chloraluminium hinzu, so tritt eine lebhafte Reaction ein. Nach drei Stunden ist alles Brom absorbirt. Man trägt die Masse in salzsäurehaltiges Wasser ein und erhält Krystalle von *p-Chlorbrombenzol*. Farblose Blättchen, welche bei 67,4° schmelzen und bei 196,3° sieden. Die Nitrirung liefert ein bei 68,2° schmelzendes Product. *L. H.*

J. J. Dobbie und Fred Marsden. Notiz über die Darstellung und Eigenschaften des o-Chlorbrombenzols [2]). — Durch Reduction von o-Nitrobrombenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht o-Bromanilin, das in *o-Chlorbrombenzol* umgewandelt wurde. Die Verbindung ist eine klare, strohgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 204° unter 765 mm Druck, der Erstarrungspunkt unter — 10°. Das specifische Gewicht bei 12,5° = 0,1665, μ_D 1,583. *L. H.*

Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von Chlorsubstitutionsproducten des Toluols. [D. R.-P. Nr. 98433] [3]). — Destillirt man o- oder p-Toluolsulfochlorid bei 250°, so tritt schweflige Säure aus, und es bilden sich die entsprechenden *Chlortoluole*. Die Reaction geht jedoch viel leichter und bei niedrigerer Temperatur (150°) vor sich, wenn man einen Strom von trockenem Chlor durch die Masse leitet; dabei tritt gleichzeitig eine Chlorirung in der Seitenkette ein. *Sd.*

K. Radziewanowski und J. Schwamm. Ueber den Einfluſs des Lichtes auf die chemische Substitution [4]). — Es wurde die Einwirkung von Chlor auf folgende Verbindungen im Sonnenlicht mit Hülfe eines früher beschriebenen Apparates studirt. *o-Xylol*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 801—803. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 254—255; Chem. News 77, 103. — [3]) Patentbl. 19, 565. — [4]) Akad. d. Wiss. Krakau 1898, S. 61—68; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1019—1020.

liefert mit 1 Mol. Chlor *o-Xylylchlorid*, C_8H_9Cl, Siedep. 195 bis 203°, und *o-Xylylenchlorid*, $C_8H_8Cl_2$; Schmelzp. 55°, Siedep. 240 bis 260°. Werden 2 Mol. Chlor angewandt, so entsteht o-Xylylenchlorid als Hauptproduct. Ferner wurde *o-Xylolhexachlorid*, $C_6H_4Cl_6(CH_3)_2$, Schmelzp. 194,5°, Siedep. 260 bis 265°, isolirt. — *p-Xylol* lieferte *p-Xylylchlorid*, C_8H_9Cl, Siedep. 200 bis 202° und *p-Xylylenchlorid*, $C_8H_8Cl_2$, Schmelzp. 100°. — *m-Xylol* lieferte ein Gemenge von *m-Xylylchlorid*, *Chlor-m-Xylol* und *m-Xylylenchlorid*. — *Mesitylen* ist offenbar in Folge der größeren Anzahl der Seitenketten in der m-Stellung weniger empfindlich für die Einwirkung von Chlor im Licht. — *Aethylbenzol* ergiebt bei Verwendung von 2 Mol. Chlor neben anderen Stoffen auch *α_2-Dichloräthylbenzol*, $C_6H_5-CCl_2-CH_3$. Daneben tritt theilweise Kernsubstitution ein. *Btz.*

F. E. Matthews. Ueber Benzolhexabromid [1]). — Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzolhexabromid entsteht ein Gemisch von *p-Dibrom-* und *Tribrombenzol* und möglicher Weise noch ein zweites Dibrombenzol. Benzol, das aus dem Hexabromid durch nascirenden Wasserstoff abgeschieden wurde, giebt beim Behandeln mit Chlor beide Modificationen des Hexachlorids. Die von Orndorf und Howells [2]) gewonnene zweite Modification des Benzolhexabromids konnte nicht erhalten werden. Auch gelang es, weder das Hexachlorid, noch das Hexabromid des Brombenzols darzustellen. *L. H.*

J. Norman Collie und Colin C. Frye. Notiz über die Einwirkung von Brom auf Benzol [3]). — Ador und Rilliet [4]) haben beobachtet, dafs bei der Einwirkung von Brom auf Benzol im Sonnenlicht Dibromadditionsproducte entstehen, welche nach der Behandlung mit Zinkäthyl und nachheriger Oxydation mit Chromsäure m-Bromphtalsäure und m-Phtalsäure geben, aufserdem Benzoësäure, p-Brombenzoë- und Terephtalsäure, jedoch keine o-Verbindungen. Diese Versuche wurden von den Verfassern wiederholt mit dem Ergebnifs, dafs o-Verbindungen nachgewiesen wurden. Aufserdem wurden p-Brombenzoë- und m-Phtalsäure isolirt. *L. H.*

C. Istrati. Ueber Tribrom-1,3,5-trijod-2,4,6-benzol [5]). — 250 g Tribrombenzol werden mit 300 ccm Schwefelsäure sechs bis sieben Tage unter allmählichem Zusatz von 200 g Jod erhitzt. Die Masse wird dann mit Alkohol extrahirt. Beim Behandeln des

[1]) Chem. News 77, 125; Chem. Soc. J. 73, 243—246. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 312; JB. f. 1896, S. 1057. — [3]) Chem. News 77, 125; Chem. Soc. J. 73, 241—243. — [4]) Ber. 8, 1286. — [5]) Compt. rend. 127, 519; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1760.

unlöslichen Antheils mit Chloroform erhält man reines *Tribromtrijodbenzol*, goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 322°. Die Verbindung wird durch alkoholische Kalilauge zersetzt. *L. H.*

F. Bodroux. Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf die von Xylol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe[1]). — Die Regel, dafs bei Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf Kohlenwasserstoffe $C_6H_4<^{R}_{CH_3}$ die längere Kette R unter Substitution durch Brom abgespalten wird, gilt allgemein. *Dimethyl-1,4-äthyl-2-benzol*, $C_6H_3.(CH_3)_2.(C_2H_5)$, giebt beim Behandeln mit Brom und Aluminium *Tetrabrom-p-xylol*, $C_6Br_4.(CH_3)_2$. Weifse Nadeln vom Schmelzp. 253°. *Dimethyl-1,3-pseudobutylbenzol*, $C_6H_3.(CH_3)_2.C_4H_9$, giebt *Tetrabrom-m-xylol*, $C_6Br_4.(CH_3)_2$. Weifse Nadeln, löslich in Benzol und Chloroform. *L. H.*

M. Gomberg. Ein Perjodid des Triphenylbrommethans[2]). — Jod und Triphenylbrommethan, beide in Benzollösung gemischt, geben das *Tetrajodid des Triphenylbrommethans*, $(C_6H_5)_3.CBrJ_4$. Die kleinen, hexagonalen Prismen irisiren blaugrün und schmelzen bei 121 bis 122°. Bei Erhitzung auf 40 bis 45° geben sie Jod ab, an der Luft verlieren sie allmählich das Jod. Sie sind löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff und werden durch Aether und Alkohol zersetzt. *L. H.*

Frédéric Reverdin. Ueber die Wanderung des Jodatoms bei der Nitrirung von aromatischen Derivaten. [III., gemeinsam mit K. Kacer][3]). — Hierüber ist im vorigen Jahre aus anderer Quelle bereits berichtet worden[4]). *L. H.*

Ferd. Keppler. Zur Kenntnifs des Phenyljodidchlorids[5]). — Beim Aufbewahren des Phenyljodidchlorids im geschlossenen Glasrohr wirken die beiden an Jodbenzol locker angelagerten Chloratome substituirend auf jenes ein unter Bildung von Salzsäure und *p-Chlorjodbenzol*. Phenyljodidchlorid läfst sich gut aufbewahren, wenn man in einem offenen Exsiccator auf den Boden etwas des Jodidchlorids bringt, darüber eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure stellt und möglichst im Dunkeln aufbewahrt. *L. H.*

P. Jannasch und W. Hinterskirch. Wanderung von Seitenkettenchlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 888—889. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 790—793. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 140—145; Arch. ph. nat. [4] 5, 129—135. — [4]) JB. f. 1897, S. 1760 f. — [5]) Ber. 31, 1136—1137.

Jodidchloriden. I. Derivate des Anisidins[1]). — *o-Jodanisol*, $CH_3 . O . C_6H_4J$, wurde aus o-Anisidin mittelst der Sandmeyer'schen Reaction erhalten. Der Siedepunkt beträgt 237 bis 238°. *Dinitroanisol* aus Jodanisol, $CH_3O . C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 89°. *Jodidchlorid*, $C_6H_4(OCH_3)(JCl_2)$. Gelbe Krystalle, welche sich in *Chlorjodanisol*, $C_6H_3(Cl)(J) . OCH_3$, zersetzen. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 48°. Bei Einwirkung von Jodkalium auf Anisoljodidchlorid wird nicht nur Jodanisol unter directer Eliminirung der beiden Chloratome regenerirt, sondern es erfolgt gleichzeitig eine Wanderung eines Theiles Chlor aus seiner losen Seitengruppirung in die beständige Kernstellung. Chlorjodanisol bildet mit Chlor *Chloranisoljodidchlorid*. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 47 bis 48°. *Jodosoanisol*, $C_6H_4(OCH_3) . JO$, wird erhalten durch Einwirkung von Natron auf Anisoljodidchlorid. *Jodoniumjodid*, welches durch Einleiten von Schwefeldioxyd in das Filtrat erhalten wird, ist ein dickes, gelbliches Oel. *Jodoniumchlorid* bildet farblose Nadeln. Wasserdampf zerlegt Jodosoanisol in Jodanisol und *Jodoanisol*, $CH_3O . C_6H_4 . JO_2$, welches in weifsen Nadeln krystallisirt. *L. H.*

P. Jannasch und M. Naphtali. Wanderung von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden. II. Derivate des Phenetidins[2]). — Das aus o-Jodphenetol erhaltene *Jodidchlorid*, $C_2H_5 . O . C_6H_4 . JCl_2$, bildet eine sich bei 68° zersetzende Masse. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich unter Abgabe von Salzsäure. Es hinterblieb ein bei 273 bis 278° siedendes Oel. Die Analyse ergiebt, dafs Jod und Chlor im Verhältnifs 2:1 Atom vorhanden sein müssen. Das Oel nimmt Chlor auf und bildet einen schönen, citronengelben Körper. Die Analyse spricht dafür, dafs dieser Körper ebenfalls zwei Chloratome an ein dreiwerthiges Jodatom als Seitencomplex gebunden enthält. Dieses neue Jodidchlorid zersetzt sich bei 103°. Aus Schwefelkohlenstoff bildet es gelbe Prismen. Bei geringer Feuchtigkeit zersetzt es sich unter Salzsäureentwickelung. *L. H.*

John McCrae. Einige Jodosoverbindungen[3]). — Zweifach o-substituirtes Phenyljodid giebt die entsprechenden Jodidchlorid-, Jodoso- und Jodoxyderivate. Es findet also ein schützender Einflufs nicht statt. I. *o-Joddimetadibromtoluol*, $C_6H_2 . (CH_3)JBr_2$ [1:2:3:5], wird erhalten durch Diazotiren des 3:5-Dibromtoluidins, Eingiefsen in Jodkaliumlösung und Erwärmen. Die langen,

[1]) Ber. 31, 1710—1714. — [2]) Ber. 31, 1714—1716. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 691—694; Chem. News 78, 249.

farblosen Nadeln schmelzen bei 68°. Das *Dichlorid* scheidet sich beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Joddibromtoluol aus als gelbe, würfelförmige Krystalle, welche bei 95° schmelzen. *Jodosodibromtoluol*, $C_6H_3 . C_6H_2 . Br_2 . JO$, schmilzt bei 87° unter Explosion. *Jodosodibromtoluolacetat* bildet Nadeln vom Schmelzp. 66,5°. *Jodoxydibromtoluol*, $CH_3 . C_6H_2 . Br_2 . JO_2$, bildet Blättchen, welche beim Erhitzen explodiren. — II. *Symmetrisches Tribromjodbenzol*, $C_6H_2 . Br_3 . J$ [1 : 3 : 5 : 2], schmilzt bei 105,5°. Das *Dichlorid* bildet Krystalle vom Schmelzp. 100°. *Jodosotribrombenzol* ist ein gelbes, amorphes Pulver. *Jodosodiacetat* schmilzt bei 137°. *Jodoxytribrombenzol* bildet flockige Krystalle vom Schmelzp. 193°. — III. *5-Nitro-2-jodtoluol*, $CH_3 . C_6H_3 . J . NO_2$, schmilzt bei 102° unter Gasentwickelung. Es giebt mit Chlor das *Dichlorid*. *o-Jodoso-m-nitrotoluol* schmilzt bei 175°. Das *Acetat* bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 135°. Das *Dinitrat* schmilzt bei 150°. *o-Jodoxy-m-nitrotoluol* schmilzt bei 198°. *Dinitrotolyljodoniumjodid* ist ein weifses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 99°. *L. H.*

C. Willgerodt. Ueber Jodiniumverbindungen, dargestellt durch Einwirkung der Jodidchloride auf metallorganische Quecksilberverbindungen [1]). — I. *Diphenyljodiniumverbindungen*. — *Chlorid*, $(C_6H_5)_2J . Cl$, entsteht aus Phenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl. Schmelzp. 230°. *Diphenyljodiniumchloridquecksilberchlorid*, $[(C_6H_5)_2JCl]_2, HgCl_2$, bildet Nadeln, welche bei 203° schmelzen. II. *o-Tolylphenyljodiniumverbindungen*. *Chlorid*, $(C_6H_4 . CH_3)(C_6H_5)JCl$, wurde erhalten durch Einwirkung von o-Tolyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl oder auf Phenylquecksilberchlorid. Gedrungene Prismen vom Schmelzp. 213 bis 214°. *Platinsalz*, $[(C_6H_4 . CH_3)(C_6H_5)JCl]_2 . PtCl_4$. Gelbe Nadeln, welche sich bei 191 bis 195° zersetzen. *Quecksilberdoppelsalz* bildet Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 137°. *Bichromat*, $[(C_6H_4 . CH_3) . (C_6H_5)J]_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Schuppen, welche bei 141 bis 143° sich zersetzen. *Jodid*, $(C_6H_4 . CH_3)(C_6H_5)J . J$. Farblose Prismen oder auch Nadeln, welche bei ungefähr 165° sich zersetzen. Durch Kochen mit Jodtinctur scheidet sich ein in dunkelbraunen Prismen krystallisirendes *Perjodid* ab, das bei 105° schmilzt. *Nitrat*, $(C_6H_4 . CH_3)(C_6H_5)J . NO_3$. Farblose Prismen oder auch Nadeln, welche sich bei 183 bis 185° zersetzen. *Neutrales Sulfat*, $[(C_6H_4 . CH_3)(C_6H_5)J]_2SO_4$, krystallisirt in durchsichtigen Prismen, welche sich bei 171° zersetzen. Die *wässerige Lösung der freien Base*, des *o-Tolylphenyl-*

[1]) Ber. 31, 915—922; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1765 f.

jodiniumhydroxyds, $(C_6H_4 . CH_3) . (C_6H_5)J . OH$, wird erhalten, wenn man die Lösung des Jodiniumchlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd verreibt. III. *p-Tolylphenyljodiniumverbindungen.* *Die freie Base* wird nach längerem Stehen fest wie ein Firnifs. *Chlorid*, $(C_6H_4 . CH_3) . (C_6H_5)J . Cl$. Weifse Prismen vom Schmelzp. 208°. *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_4 . CH_3)(C_6H_5)J . Cl]_2 . PtCl_4$. Gelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 195 bis 198°. *Quecksilberchloriddoppelsalz.* Weifse Schüppchen, welche bei 158 bis 159° schmelzen. *Bichromat.* Gelbe Nadeln, die unter Explosion zwischen 155 bis 157° schmelzen. *Jodid*, $(C_6H_4 . CH_3) . (C_6H_5)J . J$. Weifse Nadeln vom Schmelzp. 170°. *Nitrat.* Farblose Blättchen vom Schmelzp. 138 bis 140°. IV. *β-Naphtylphenyljodiniumverbindungen.* *Hydroxyd*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J . OH$. Krystallinische, stark alkalisch reagirende Masse. *Chlorid*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J . Cl$. Kleine, weifse Blättchen vom Schmelzp. 197°. *Platinchlorid*, $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)J . Cl]_2 . PtCl_4$. Zersetzt sich zwischen 171 und 173°. *Jodid*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J . J$. Schmilzt bei 156 bis 160°. — Auf Quecksilberäthyl wirkt das Jodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne folgender Gleichung ein: $H_5C_6JCl_2 + Hg(C_2H_5)_2 = ClHgC_2H_5 + ClC_2H_5 + JC_6H_5$. Auf Aethylquecksilberchlorid wirkt das Jodidchlorid beim Kochen nach folgender Gleichung ein: $H_5C_6JCl_2 + ClHgC_2H_5 = ClC_2H_5 + HgCl_2 + JC_6H_5$. *L. H.*

Nitroso- und Nitroderivate.

H. v. Pechmann und Aug. Nold. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Substitutionsproducte des Nitrosobenzols [1]. — Die Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, ob die Substitutionsproducte des Nitrosobenzols durch Diazomethan ebenso leicht wie Nitrosobenzol [2] in N-Glyoximäther verwandelt werden, und ob namentlich das Verhalten der Nitrosogruppe beeinflufst wird, wenn die beiden in der Orthostellung dazu befindlichen Wasserstoffatome durch Substituenten vertreten sind. Die erhaltenen Resultate werden dahin zusammengefafst, dafs zwei Orthosubstituenten zur Nitrosogruppe die N-Glyoximätherreaction nicht stören, und zwar auch dann nicht, wenn ein Bromatom als Parasubstituent eingetreten ist. Die Reaction wird aber erschwert oder ganz verhindert bei gewissen Triderivaten des Nitrosobenzols, nämlich wenn die orthoständigen Wasserstoffatome durch Methyl

---

[1]) Ber. 31, 557—565. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1836 f.

und gleichzeitig der paraständige Wasserstoff durch Methyl oder die Dimethylamidogruppe vertreten ist. Nitrosomesitylen wurde nur reducirt. Nitrosoantipyrin wurde nicht angegriffen. *Glyoxim-N-p-tolyläther*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, wird erhalten, wenn man die ätherische Lösung von p-Nitrosotoluol mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 218°. Alkoholische Kalilauge führt in *p-Azoxytoluol*, $C_{14}H_{14}N_2O$, Schmelzp. 70 bis 71°, über. *Glyoxim-N-o-tolyläther* bildet gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 188°. Mit alkoholischem Kali entsteht *o-Azoxytoluol*, Schmelzp. 59 bis 60°. *1,3,4-Xylylhydroxylamin* wird erhalten durch Reduction von 4-Nitrometaxylol mit Zinkstaub bei Gegenwart von Chlorammonium. Rhombische Blättchen vom Schmelzp. 66°. Durch Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure entsteht *1,3,4-Nitrosoxylol*, ein grünes Oel, welches bei 47,5° siedet und mit Diazomethan *Glyoxim-N-1,3,4-xylyläther*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$, gelbe Prismen vom Schmelzp. 198°, liefert. *1,2,3-Xylylhydroxylamin*, $C_6H_3(CH_3)_2NH.OH$, wurde aus reinem 2-Nitrometaxylol erhalten. Weifse Nadeln, welche bei 98° schmelzen. *1,2,3-Nitrosoxylol*, $C_6H_3(CH_3)_2NO$. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145. Mit Diazomethan geben sie *1,2,3-Glyoxim-N-metaxylyläther*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Orangegelbe Nadeln, welche bei 203,5° schmelzen. *Mesitylhydroxylamin*, $C_6H_2(CH_3)_3NH.OH$. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 165°. Durch Oxydation entsteht *Nitrosomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3NO$. Rhombische Blätter vom Schmelzp. 129°. Diazomethan reducirt zu Mesitylhydroxylamin. *1,3,5-Tribromphenylhydroxylamin*, $C_6H_2Br_3.NH.OH$, wurde durch Reduction von Nitrotribrombenzol mit Zinkstaub erhalten. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 132°. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht neben *Hexabromazoxybenzol* und *Tribrombenzol*, *Nitroso-1,3,5-Tribrombenzol*, $C_6H_2Br_3NO$, welches bei 120° schmilzt. Mit Diazomethan entsteht *1,3,5-Tribromglyoxim-N-phenyläther*, $C_{14}H_6Br_6N_2O_2$. Hellgelbe Nadeln, welche bei 249,5° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Spaltung durch Phenylhydrazin entstehen *Tribromphenylhydroxylamin* und *Glyoxal*. *Hexabromazoxybenzol*, $C_6H_2Br_3(N_2O)C_6H_2Br_3$, scheidet sich aus dem Filtrat vom Tribromnitrosobenzol in rothgelben, rautenförmigen Blättchen, Schmelzp. 215°, aus. Zinkstaub reducirt zu *Hexabromhydrazobenzol;* weifse Nadeln, welche bei 126 bis 127° schmelzen. Durch Oxydation mit Dichromat in Eisessig entsteht *Hexabromazobenzol*, $C_6H_2Br_3.N_2.C_6H_2Br_3$. Rothe Nadeln, welche bei 213° schmelzen. *2-Nitroso-1,3,5-dimethylmetaxylidin* reagirt nicht mit Diazomethan. *L. H.*

H. v. Pechmann und Wilhelm Schmitz. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen[1]). — Es wurde das Verhalten des Diazomethans gegen Nitrosomethylanilin, Nitrosoanilin, Nitrosodiäthylanilin und m-Oxynitrosodiäthylanilin untersucht. *Tetramethyldiamido-Glyoxim-N-phenyläther*, $C_{18}H_{22}N_4O_2$, rothe, glänzende Nädelchen, die von Alkohol und Chloroform mit rother, von Eisessig mit violetter Farbe gelöst werden und bei 245° unter Zersetzung schmelzen. — Von verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung zersetzt. Als Spaltproducte entstehen *Glyoxal* und *p-Dimethylamidophenylhydroxylamin*. Glyoximäther und Salzsäure geben salzsaures *Nitrosodimethylanilin*. Das braunrothe Filtrat enthält *Glyoxal* und *Amidodimethylanilin*. Neutralisirt man es mit Soda, so entsteht das p-Amidodimethylanilinderivat des Glyoxals, das als *Tetramethyldiamido-Glyoxaldianil*, $C_{18}H_{22}N_4$, bezeichnet wird. Das Anil krystallisirt in gelbbraunen Blättchen vom Schmelzp. 256 bis 257°. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht *Glyoxalosazon*. — Beim Kochen des Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläthers mit Phenylhydrazin entsteht *Glyoxalosazon*, $C_{14}H_{14}N_4$. — Alkoholisches Kali wirkt unter Bildung von *p-Azoxydimethylanilin* ein. — Zink und Eisessig reduciren zu *p-Amidodimethylanilin*. Beim Erwärmen mit Chromsäure tritt der Geruch nach *Chinon* auf. *Tetraäthyldiamido-Glyoxim-N-phenyläther*, $C_{22}H_{30}N_4O_2$, entsteht aus Nitrosodiäthylanilin und Diazomethan. Rothe Nadeln vom Schmelzp. 204°. Die Verbindung zeigt das Verhalten der Tetramethylverbindung. — *Diamido-Glyoxim-N-phenyläther*, $C_{14}H_{14}N_4O_2$, entsteht durch Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosoanilin. Mikrokrystallinische Nadeln vom Schmelzp. 208°. — *Tetraäthyldiamido-di-m-oxy-Glyoxim-N-phenyläther*, $C_{22}H_{30}N_4O_4$, entsteht durch Wechselwirkung von Diazomethan und m-Oxy-p-nitrosodiäthylanilin. Diamantglänzende, grüne Nadeln vom Schmelzp. 168°. *L. H.*

H. v. Pechmann und Eugen Seel. Ueber die Einwirkung von Diazomethan und von Jodmethyl und Kali auf Nitrosophenol[2]). — Nitrosophenol wirkt unter Stickstoffentwickelung auf Diazomethan ein. Aus dem Reactionsproduct wurden isolirt: 1. *p-Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, rothe Nadeln, welche sich bei 250° zersetzen, unlöslich in Wasser und den organischen Solventien. Beim Kochen mit Schwefelsäure und Dichromat tritt Chinongeruch auf. Mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Amido-

[1]) Ber. 31, 293—296. — [2]) Daselbst, S. 296—299.

phenol. Warme Salpetersäure löst unter Bildung von 1,2,4-Dinitrophenol. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht *Glyoxalosazon*. 2. *Chinonoximmethyläther*, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 83°. *L. H.*

John Leathart Heinke. Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen einige Nitramine und aromatische Nitrokörper[1]. — Nitrourethan wird durch ätherisches Diazomethan quantitativ in *Nitromethylurethan*, $NO_2 . N(CH_3) . CO_2C_2H_5$, verwandelt. Mit Nitramid entsteht als Hauptproduct *Dimethylnitramid*, $NO_2 . N(CH_3)_2$. Als Nebenproducte entstehen das Isomere des Dimethylnitramids und ein farbloses, bei 110 bis 115° siedendes, stickstoffarmes und sauerstoffreiches Oel, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Bei Einwirkung von Diazomethan auf Nitroverbindungen wird die Nitrogruppe nicht verändert, z. B. im Nitromethan, Nitrobenzol, Nitrotoluol, p-Bromnitrobenzol, Bromdinitrobenzol, Trinitromesitylen. Sym. Trinitrobenzol und diejenigen seiner Derivate, welche noch Wasserstoffatome am Benzolring enthalten, so z. B. sym. Trinitrotoluol, Trinitrobenzoësäureester, Pikrylchlorid und sym. Trinitrophenylacetat reagiren mit gröfserer oder geringerer Lebhaftigkeit. Die neuen Verbindungen zeigen nicht das Verhalten der Nitrokörper. Sie geben die Liebermann'sche Reaction. Gegen Oxydationsmittel sind sie sehr beständig, mit Ausnahme der Verbindung aus Trinitrophenylacetat. — Aus *sym. Trinitrobenzol* wurde erhalten: *Verbindung*, $C_{10}H_{11}N_5O_6$. Farblose, rhombische Tafeln, welche bei 194 bis 195° unter Zersetzung schmelzen. Säure und Alkalien in alkoholischer Lösung spalten in salpetrige Säure und eine *Base*, $C_{10}H_{10}N_4O_4$. Weifse Tafeln vom Schmelzp. 161 bis 165°. Mit *sym. Trinitrotoluol* entsteht: *Verbindung*, $C_{10}H_{11}N_5O_6$. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 177°. *Pikrylchlorid* wirkt ein unter Bildung einer *Verbindung*, $C_9H_8N_5O_6Cl$. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 176 bis 177°. Alkoholische Salzsäure wandelt unter Entwickelung von salpetriger Säure um in das salzsaure Salz der *Base*, $C_9H_7ClN_4O_4$. Gelbliche Nadeln, welche bei 179 bis 180° schmelzen. Diese Verbindung liefert gut krystallisirende Salze mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, auch ein Alkali- und ein Silbersalz. *Acetylverbindung*, $C_9H_6Cl_4O_4 . (COCH_3)$. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 156 bis 157°. Mit *sym. Trinitrophenylacetat* entsteht eine *Verbindung* $C_9H_8N_5O_6 . (COCH_3)$. Gelbe, hexagonale Prismen vom Schmelzp. 154°. *L. H.*

---

[1]) Ber. 31, 1395—1400.

Arthur Lapworth und Charles Mills. Notiz über Nitrirung und Substitution in Nitroverbindungen[1]). — Nitroverbindungen geben mit Substitutionsmitteln hauptsächlich m-Derivate, aber bei Einwirkung von alkalischem Ferricyanid o-Nitrophenole; o- und p-Chlornitrobenzol bilden die entsprechenden Nitrophenole bei Einwirkung von Alkalien, während die m-Verbindung nicht angegriffen wird. o- und p-Aethoxynitrobenzol werden durch Behandeln mit Ammoniak in die entsprechenden Nitraniline übergeführt, das m-Derivat wird nicht angegriffen. In der Erwartung, dafs bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf Nitroverbindungen nur o- und p-Nitrophenole entstehen würden, untersuchten die Verfasser eine saure Substanz, entstanden während der Nitrirung von Toluol. Es schien möglich, dafs zunächst o- und p-Nitrotoluol entstehen. Indessen ergab sich, dafs der erste Procefs die Oxydation des Toluols ist, da die saure Substanz als *Dinitro-p-kresol* erkannt wurde, in welcher also beide Nitrogruppen die m-Stellung zum Methyl einnehmen. *L. H.*

K. Elbs und O. Kopp. Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper zu Azo- und Hydrazokörpern[2]). — Es können bei elektrolytischen Reductionen höhere Stromdichten angewendet werden, wobei der Procefs nur kurze Zeit dauert, und eine ganze Reihe von Unbequemlichkeiten wesentlich eingeschränkt wird. Vortheilhaft ist es, mit Lösungen der Nitrokörper in wässerigem Alkohol bei Siedehitze zu arbeiten und durch Zusatz von essigsaurem Natrium statt Aetznatron leitend zu machen. Es werden dadurch die Thonzellen geschont, es können auch Baumwollsäcke verwendet werden, und die Löslichkeit der Nitrokörper wird weniger beeinträchtigt. Als Elektrolysirgefäfs dient ein schlankes Becherglas, in das die Thonzelle, welche einen Cylinder aus Nickeldrahtnetz als Kathode enthält, eingesetzt wird. Die Anode ist aus Platin und taucht in kalt gesättigte, wässerige Sodalösung. Die Lösungen werden heifs eingefüllt und gerathen durch die Stromwärme leicht ins Sieden. *Azobenzol.* Kathodenflüssigkeit: 20 g Nitrobenzol, 5 g Natriumacetat. 200 ccm 70 proc. Alkohol. *Hydrazobenzol.* Es wird Azobenzol weiter reducirt unter Anwendung von 10 Proc. über der theoretischen Strommenge. *o-Azotoluol.* Kathodenflüssigkeit: 18 g Nitrotoluol, 5 g Natriumacetat. 200 ccm Alkohol von 70 Proc. *o-Hydrazotoluol.* 3,7 bis 3,8 Ampèrestunden. 85 bis 90 Proc. Ausbeute. *p-Azotoluol.* Kathodenflüssigkeit ist analog zusammengesetzt. *p-Hydrazotoluol.*

[1]) Chem. News 78, 20. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 108—113.

3,7 bis 3,8 Ampèrestunden. Ausbeute 90 Proz. *p-Azo-o-Xylol.* Kathodenflüssigkeit ist analog zusammengesetzt. *p-Hydrazo-o-Xylol.* Kathodenflüssigkeit: 10 g p-Nitro-o-Xylol, 5 g Natriumacetat, 200 ccm Alkohol von 70 Proc. *m-Diamidoazobenzol.* Kathodenflüssigkeit: 20 g m-Nitranilin, 5 g Natriumacetat. 200 ccm Alkohol von 70 Proc. *m-Diamidohydrazobenzol* fällt als gelblich weifses Krystallpulver aus, schmilzt bei 152°. Durch Behandlung mit Säuren tritt Umlagerung zu *m-Diamidobenzidin* ein. Die dicken, rothbraunen Tafeln schmelzen bei 166°. R. Illig hat nachgewiesen, dafs die höchste zulässige Stromdichte unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur und bei gleicher Temperatur mit dem Gehalt der Lösung an der Nitroverbindung steigt.
L. H.

K. Elbs und B. Schwarz. Ueber die elektrolytische Reduction des m-Nitro-p-Toluidins $\underset{1}{CH_3} . C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \ (4) \\ NO_2 \ (2) \end{matrix}$ [1]). Zur Darstellung des *m-Diamido-o-Azotoluols* werden verwendet: 20 g m-Nitro-p-Toluidin, 6 g Natriumacetat, 300 ccm Alkohol von 60 Proc. 4 bis 5 Amp.; 14,1 Amp.-Stunden; Ausbeute 80 bis 90 Proc. Die orangefarbenen Nadeln schmelzen bei 142 bis 145°. In manchen Fällen erhält man aber auch Krystalle derselben Zusammensetzung vom Schmelzp. 132 bis 133° oder 157 bis 158°. Die beiden niedriger schmelzenden Modificationen gehen durch Behandeln mit Schwefelsäure in die Krystalle vom Schmelzp. 157 bis 158° über. Bei weiterer Reduction mit 2 bis 3 Amp. und 4,0 Ampèrestunden entsteht *m-Diamido-o-hydrazotoluol.* Die farblosen Prismen schmelzen bei 178°. Aus dem Filtrat der Krystalle gewinnt man durch Destillation *m-Toluylendiamin* vom Schmelzp. 99° und Siedep. 280°. *Diamidotolidin.* 1 Thl. m-Diamido-o-Hydrazotoluol wird mit 6 Thln. Alkohol und 2 Thln. alkoholischer schwefliger Säure übergossen, erwärmt und nach Zugabe von 4 Thln. concentrirter Salzsäure eine Viertelstunde gekocht. Das salzsaure Salz scheidet sich anfänglich in viereckigen Blättchen, später in scharfkantigen Prismen aus. Die freie Base bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 176°. Die Verbindung enthält in 1 Mol. vier diazotirbare Amidogruppen. *L. H.*

Walther Löb. Studien über die elektrolytische Reduction der Nitrogruppe [2]). — Verfasser versuchte Mittel zu finden, durch welche man einen beliebigen Reductionsgrad festzuhalten im

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 113—115. — [2]) Daselbst 4, 428—437; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1752.

Stande ist. Dies läfst sich erreichen: 1. durch die Variation der Spannung, 2. durch Zusatz von Condensationsmitteln. Als solches wurde Formaldehyd verwendet. *Reduction des Nitrobenzols.* Die verwendete Lösung hatte folgende Zusammensetzung: 10 g Nitrobenzol, 25 g rauchende Salzsäure, 25 g Formaldehydlösung, 70 ccm Alkohol. Die Flüssigkeit wurde in einen porösen Thoncylinder mit cylindrischer Bleikathode gefüllt. Die Anodenflüssigkeit, verdünnte Schwefelsäure, 1:10, enthielt eine Platinscheibe. Die Flüssigkeit gab ohne Formaldehydzusatz bei allen möglichen Spannungsvariationen fast ausschliefslich Anilin. Bei Gegenwart von Formaldehyd entstand bei niedriger Spannung, 2,8 bis 3,0 Volt, ein Condensationsproduct des Anilins, *Methylendi-p-Anhydroamidobenzylalkohol*, $\left(CH_2 < \begin{matrix} HN\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2 \\ HN\,.\,C_6H_3\,.\,CH_2 \end{matrix} > O\right)x$, ein gelbes, amorphes Pulver. Durch Lösen des *salzsauren Salzes* in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid entsteht das *Platindoppelsalz.* Bei höherer Spannung, 5 Volt, erhält man ein rothes Pulver, das salzsaure Salz des *p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohols*, und zwar einer polymeren Form, $\left[C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,.\,OH \\ CH_2\,.\,OH \end{matrix} - H_2O\right]x$, identisch mit dem von Kalle u. Co., D. R.-P. Nr. 87972, angegebenen Condensationsproduct aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd. *Chemische Reduction des Nitrobenzols.* Die günstigsten Verhältnisse zur Darstellung des p-Anhydrohydroxylaminbenzyolalkohols sind folgende: 10 g Nitrobenzol, 10 g 40 proc. Formaldehydlösung, 100 g Alkohol und 35 g rauchender Salzsäure werden allmählich mit 20 g Zinkstaub versetzt. Die Ausbeute beträgt 11 g. Temperatur unter 50°. Reduction des *p-Nitrotoluols.* Bei der elektrolytischen Reduction in alkalischer Lösung entsteht quantitativ *p-Azotoluol*, bei Suspension in rauchender Salzsäure *p-Toluidin*, ebenso in alkoholischer Lösung. Nitrobenzol liefert unter den gleichen Bedingungen Chloranilin. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht unabhängig von den Stromverhältnissen *p-Dimethyltoluidin* vom Siedep. 207 bis 209°. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich *3,5-Dinitrotolyl-4-Methylnitramin*, vom Schmelzp. 138 bis 139°. Ferner entsteht ein Condensationsproduct von Formaldehyd mit p-Toluidin, das *Dimethylenditoluidin* vom Schmelzp. 125°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein polymerer Körper vom Schmelzp. 280°. Die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Toluidin ohne Mitwirkung des Stromes ergab folgende vier Körper: 1. Anhydroformaldehydtoluidin, 2. dessen Polymeres, 3. Methylentoluidin, 4. Dimethylenditoluidin. *L. H.*

F. Haber. Ueber stufenweise Reduction des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential[1]). — Die elektrolytischen Oxydations- und Reductionsprocesse hängen in erster Linie vom Elektrodenpotential ab. Eine platinirte Platinkathode zeigt sich in der alkoholisch-alkalischen Lösung des Nitrobenzols gegen die Decinormalelektrode um 0,72 Volt negativ. Dabei ist die Potentialdifferenz Null. Die Platinelektrode wird immer negativer. Etwa bei 1,29 Volt treten Wasserstoffblasen auf. Je weiter man sich vom Potential — 0,72 Volt abwärts dem Werthe — 1,29 Volt nähert, desto gröſser ist die Reductionsenergie. Handelt es sich um ein Product, welches in mehreren Stufen reducirt werden kann, so ermöglicht constantes Kathodenpotential Sonderung und Scheidung. Elektrolysirt man die *Nitrobenzol*lösung bei einem Potentialmaximum von 0,93 Volt, so entsteht fast nur Azoxybenzol. Als Zwischenstufe tritt Nitrosobenzol auf, dieses wird spurenweise bis zu Hydrazobenzol und Anilin reducirt. Das Nitrosobenzol wird weiter zu Phenylhydroxylamin reducirt, und dieses giebt mit nachgebildetem Nitrosobenzol Azoxybenzol. In saurer alkoholischer Lösung wird das gebildete Phenylhydroxylamin durch Umlagerung in p-Amidophenol, bezw. p-Phenetidin, verwandelt, ein kleiner Theil wird zu Anilin reducirt. Es bildet sich auſserdem Azoxybenzol, welches weiter zu Hydrazobenzol reducirt wird. Letzteres lagert sich gröſstentheils in Benzidin um und liefert in geringen Mengen wiederum Anilin. *L. H.*

F. Haber. Elektrolytische Darstellung von Phenyl-β-hydroxylamin[2]). — Als Anodenlösung diente verdünnte Schwefelsäure, die Kathodenlösung war eine mit Wasser auf 850 ccm verdünnte Lösung von 20 g Nitrobenzol in 430 ccm Eisessig. Für jeden Versuch wurden 300 ccm dieser Mischung verwendet. Die Stromstärke betrug 4 Amp., die Spannung meist 30 Volt. Es wurden bei mehreren Versuchen je zehn Ampèrestunden verwendet. Als Kathode diente ein von Wasser von 0° durchflossenes Platinrohr, das spiralig um den die Anodenflüssigkeit enthaltenden Thoncylinder aufgerollt war. Anode ist ein Platinblech. Die Zelle wird in eine Kältemischung gestellt. Nach beendeter Elektrolyse schüttelt man die mit Wasser versetzte Kathodenflüssigkeit mehrmals mit Aether aus. Das beim Verdunsten zurückbleibende Oel versetzt man mit Petroläther, wobei Nitrobenzol und Azoxybenzol in Lösung gehen, während sich *Phenyl-β-hydroxylamin* in feinen Nadeln abscheidet. Aus o-Nitrotoluol wurde o-Tolylhydroxylamin

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 506—513. — [2]) Daselbst, 5, 77—78.

als Oel erhalten, das durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in o-Nitrosotoluol verwandelt wurde. *L. H.*

C. Schall und R. Klien. Ueber Nitrobenzolbildung aus o-Nitrobenzoësäure durch den Strom[1]). — Gewisse Zersetzungen der fetten Säuren durch den Strom konnten bisher bei den aromatischen Säuren nicht verwirklicht werden. Um die Einwirkung des Lösungsmittels auszuschliefsen, wurde von der Eigenschaft der aromatischen oder aromatisch substituirten Säuren, geglühte Soda unter Kohlendioxydentwickelung aufzulösen, Gebrauch gemacht. Die erhaltenen Schmelzen leiten ziemlich gut. Benzoësäure und o-Brom-p-Nitrobenzoësäure zersetzen sich schon beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten. Eine solche Zersetzung tritt bei der Nitrobenzoësäure nicht auf. Bei der Elektrolyse unter Anwendung von Platinelektroden entsteht an der Anode *Nitrobenzol*, das man aus dem verschlossenen Elektrolysirgefäfs durch ein Kühlrohr nach aufsen leitet. An der Kathode tritt Wasserstoff auf, während sich die Schmelze bräunt oder schwärzt. Zuweilen entsteht auch ein bei 149 bis 150° schmelzender, in Blättchen krystallisirender Körper. *L. H.*

Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von reinem o-Nitrochlorbenzol aus einem Gemisch von o- und p-Nitrochlorbenzol. [D. R.-P. Nr. 97013][2]). — Es wurde gefunden, dafs die Siedepunkte der beiden isomeren *Nitrochlorbenzole* nicht um 1°, sondern um 6 bis 7° von einander differiren, so dafs bei 753 mm Druck das o-Derivat bei 245,5° und das p-Derivat bei 238,5°, bei 8 mm Druck das o-Derivat bei 119,0° und das p-Derivat bei 113° siedet. Die technische Trennung erfolgt durch fractionirte Destillation in eine p-Derivat reichere und in eine o-Derivat reichere Fraction und Reinigung dieser Destillate durch fractionirte Krystallisation. *Sd.*

Elbs. Die elektrolytische Reduction von p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol[3]). — Bei der Reduction von Nitro- zu Azokörpern kann man Stromdichten von 1000 bis 2000 Ampère auf 1 qm anwenden, bei der Reduction von Azokörpern zu Hydrazokörpern solche von 200 bis 600 Amp. auf 1 qm. Die Umwandlung von 10 g p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol war binnen 50 Minuten beendet. Das Product scheidet sich sehr rasch krystallinisch aus in vorzüglicher Ausbeute und nahezu chemisch rein. *L. H.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 256—259. — [2]) Patentbl. 19, 341. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 499.

H. Tryller in Sondershausen. Darstellung von α-Mononitronaphtalin auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 100417][1]. — Man vertheilt Naphtalin in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 und leitet einen elektrischen Strom durch die Säure. Es findet unter diesen Umständen glatt die Bildung von *α-Nitronaphtalin* statt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_2$-Dinitronaphtalin (γ). [D. R.-P. Nr. 96227][2]. — Das *$\alpha_1\beta_2$-Dinitronaphtalin* läfst sich gewinnen, wenn man α-Nitronaphtalin in einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur nitrirt. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_3$- und $\alpha_1\alpha_4$-Chlornitronaphtalin aus α-Nitronaphtalin. [D. R.-P. Nr. 99758][3]. — $\alpha_1\alpha_3$- und $\alpha_1\alpha_4$ *Chlornitronaphtalin* entstehen neben einander bei der Einwirkung von Chlor unter 100° auf α-Nitronaphtalin in Gegenwart eines Chlorüberträgers, wie Eisenchlorid. Die beiden Isomeren können auf Grund ihres verschiedenen Erstarrungspunktes oder ihrer verschiedenen Löslichkeit (in Xylol oder Alkohol) getrennt werden. Das bisher unbekannte *$\alpha_1\alpha_4$-Chlor-nitronaphtalin* krystallisirt in weifsen Nadeln, welche bei 94° schmelzen. *Sd.*

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren. [D. R.-P. Nr. 95830][4]. — Primäre aromatische Amine kann man glatt in *Sulfinsäuren* überführen, wenn man sie in schwefelsaurer Lösung diazotirt und die Lösung dann bei Anwesenheit von schwefliger Säure mit Kupferpulver versetzt. *Sd.*

F. Lorenzen. Hydrazide und Azide aromatischer Sulfosäuren[5]. — Zur Darstellung der Hydrazide der aromatischen Sulfosäuren wurde die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester der Benzolsulfonsäure und Benzolsulfinsäure benutzt. Es ergab sich Folgendes: 1. Die Ester der Sulfonsäuren RSO_3H werden durch Hydrazinhydrat schon in der Kälte verseift, indem das Diammoniumsalz der betreffenden Sulfosäure entsteht. 2. Die Ester der Sulfinsäuren zerfallen mit Hydrazinhydrat fast quan-

[1]) Patentbl. 19, 926. — [2]) Daselbst, S. 211. — [3]) Daselbst, S. 831. — [4]) Daselbst, S. 105; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1770. — [5]) J. pr. Chem. [2] 58, 160—190.

titativ in Phenyldisulfid, Alkohol, Wasser und Stickstoff. — Die dargestellten primären Hydrazide, das Benzolsulfonhydrazid und das β-Naphtalinsulfonhydrazid, zeigen reducirende Eigenschaften. Jod führt sie zum gröfsten Theil in Disulfide über. Beim Erhitzen für sich erleiden die Sulfonhydrazide Reductionen. Sie besitzen noch basischen Charakter, bilden mit Säuren, aber auch mit Basen Salze, condensiren sich mit Aldehyden oder Ketonen, lassen sich acetyliren. Die *Disulfonhydrazide* sind beständige, farblose Substanzen. Die Sulfonazide werden weder beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, selbst nicht unter Druck verändert, noch durch Brom angegriffen. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entstehen die Amide der betreffenden Säuren und Stickstoff. — *Benzolsulfonhydrazid*, $C_6H_5.SO_2.NHNH_2$. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 104 bis 106°. *Salzsaures Benzolsulfonhydrazid.* Feine Nadeln, Schmelzp. 150 bis 152°. Das *Natriumsalz* bildet weifse, glänzende Schuppen. *Hydrazinsalz.* Farblose Nadeln vom Schmelzp. 110 bis 112°. *Aceton-Benzolsulfonhydrazin.* Rhombische Tafeln vom Schmelzp. 143 bis 145°. *Acetyl-Benzolsulfonhydrazin.* Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 184°. *Dibenzolsulfonhydrazin.* Glänzende Nadeln, Schmelzp. 128°. *Benzolsulfonazid*, $C_6H_5SO_2N_3$. Gelbliches Oel von schwach süfslichem Geruch. Durch Reduction mit Zink und Eisessig entsteht *Benzolsulfonamid. Benzolsulfonsaures Diammonium* schmilzt bei 175°. *Zweimal-benzolsulfonsaures Diammonium*, weifse Blättchen, welche sich bei 250° zersetzen. *Zweifach-benzolsulfinsaures Diammonium.* Das Diammoniumsalz schmilzt bei 139 bis 141°. *β-Naphtylsulfonhydrazid.* Farblose Nadeln mit reducirenden Eigenschaften, Schmelzp. 137 bis 139°. Das *salzsaure Salz* schmilzt bei 148 bis 150°. *Natriumsalz*: a) Gelblicher Niederschlag, der bei 275° noch nicht geschmolzen ist. b) Glänzende Blättchen mit 1 Mol. Alkohol, welche bei 90° unter Zersetzung schmelzen. — *Benzal-β-Naphtylsulfonhydrazin* schmilzt bei 150 bis 152°. *Aceton-β-Naphtylsulfonhydrazin* bildet glänzende Schuppen, welche bei 156 bis 158° schmelzen. Die *Acetylverbindung* schmilzt bei 208 bis 209°. *Di-β-naphtylsulfonhydrazin.* Feine Nadeln vom Schmelzp. 215°. *Di-β-naphtylsulfonhydrazinnatrium* schmilzt noch nicht bei 275°. *β-Naphtylsulfonazid.* Weifse Blättchen, Schmelzp. 44 bis 46°. Bei der Reduction entsteht das Amid der β-Naphtylsulfonsäure. *Versuche zur Darstellung von Sulfinsäurehydraziden. Benzolsulfinsäureäthylester und Hydrazinhydrat. β-Naphtylsulfinsäuremethylester und Hydrazinhydrat.* In beiden Fällen verlief die Reaction unter Bildung von *Phenyldisulfid* resp. *β-Naphtyldisulfid. L. H.*

Majert und Ebers in Grünau-Berlin. Verfahren zur Darstellung von o-Toluolsulfochlorid aus einem Gemisch von o- und p-Toluolsulfochlorid. [D. R.-P. Nr. 95 338] [1]. — Scheidet sich aus dem Gemisch der *Toluolsulfochloride* in der Kälte keine Paraverbindung mehr aus, so destillirt man aus der Mischung zunächst einen Theil der Orthoverbindung im Vacuum ab und kühlt den Rückstand neuerdings ab, wodurch wieder Paraverbindung abgeschieden wird, u. s. f. *Sd.*

Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Darstellung von Sulfochloriden des Toluols. [D. R.-P. Nr. 98030] [2]. — Man läfst Chlorsulfonsäure auf Toluol bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur einwirken und sorgt dafür, dafs die Chlorsulfonsäure in mindestens der vierfachen Gewichtsmenge, auf Toluol berechnet, zur Verwendung kommt. Es wird durch dieses Verfahren die gebildete Menge Schwefelsäure auf ein Minimum herabgedrückt. *Sd.*

William Palmer Wynne und James Bruce. Disulfonsäuren des Toluols, o- und p-Toluidins und o- und p-Chlortoluols [3]. — Die von Richter aus 1:3:4- und 1:2:4-p-Toluidinmonosulfonsäuren dargestellten Disulfonsäuren sind nicht die 1:3:4:6- und 1:2:4:6-, sondern die 1:3:4:5- und 1:2:4:5-p-Toluidindisulfonsäuren. — Versuche, die Producte der Sulfonirung von p-Chlortoluol durch Bildung der Baryumsalze zu trennen, schlugen fehl. Es wurden durch weitere Sulfonirung der reinen Kaliumsalze der 1:4:2- und 1:4:3-p-Chlortoluolsulfonsäuren folgende Gesichtspunkte festgelegt: 1. Jedes Salz gab zwei isomere Säuren, von denen eine aus beiden Salzen entstand. 2. Die gemischten Kaliumdisulfonate konnten getrennt und die Menge der gebildeten Säuren bestimmt werden. 3. Intramolekulare Umlagerung konnte nicht beobachtet werden. 4. Von den Sulfonsäuren des p-Chlortoluols ist das 1:4:2-Derivat das Hauptproduct. Die von Hasse [4] angegebene Constitutionsformel der o-Toluidindisulfonsäure (3:5) ist nicht richtig. Durch directe Sulfonirung von o-Toluidin-4-sulfonsäure entsteht eine Disulfonsäure, in welcher die SO_3H-Gruppen benachbart (4:5) sind. *Toluidindisulfonsäuren.* Es werden die Gewinnungsmethoden der *p-Toluidin-3:5- und 2:5-disulfonsäuren und o-Toluidin-4:5- und 3:5-disulfonsäuren* und Eigenschaften der Kalium- und Baryumsalze, Chloride und

[1]) Patentbl. 19, 26; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1779. — [2]) Patentbl. 19, 516; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1780. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 731—777; Chem. News 78, 250. — [4]) Ann. Chem. 230, 286; JB. f. 1885, S. 1578.

Anilide der entsprechenden Toluoldisulfonsäuren und Chlortoluoldisulfonsäuren beschrieben. *Toluoldisulfonsäuren.* Kalium- und Natriumsalz, Chlorid und Anilid der *Toluol-3:4-disulfonsäure* werden beschrieben, desgleichen der *Toluol-2:4-* und *-2:5-disulfonsäuren. Chlortoluolsulfonsäuren.* Von *p-Chlortoluol-3-*, *p-Chlortoluol-2-* und *o-Chlortoluol-3-sulfonsäure* werden die Eigenschaften der Kalium-, *Natrium-* und Baryumsalze, Chloride, Amide und Anilide angeführt. *Chlortoluoldisulfonsäuren.* Die Derivate der *p-Chlortoluol-2:6-disulfonsäure* und der daraus dargestellten *Toluol-2:6-disulfonsäure* werden beschrieben. Die Sulfonirung des *Kalium-o-chlortoluol-4-sulfonats* gelingt nur mit Schwefelsäure, welche 35 Proc. Anhydrid enthält. Die Producte sind 1 Theil *o-Chlortoluol-4:5-disulfonsäure* und 8 Theile *o-Chlortoluol-4:6-disulfonsäure.* *L. H.*

Arthur G. Green und André R. Wahl. Ueber die Oxydation der Paranitrotoluolsulfosäure [1]. — C. Ris und C. Simon [2] haben die Ansicht geäufsert, dafs den Verfassern bei den von ihnen als Dinitrodibenzyldisulfosäure und Dinitrostilbendisulfosäure beschriebenen Verbindungen [3] nicht die freien Säuren, sondern die sauren Natriumsalze zur Verfügung standen. Die Analysen ergaben jedoch, dafs die freien Säuren verwendet wurden. Behandelt man concentrirte Lösungen der neutralen Natriumsalze mit Salzsäure, so scheiden sich gewöhnlich die sauren Natriumsalze, aus verdünnten die freien Säuren ab. Dafs die Dinitrostilbendisulfosäure keine Nitronitrosoverbindung ist, ergiebt sich daraus, dafs die Bildung dieser Säure mit ihrer Entstehung durch Oxydation von p-Nitrotoluolsulfosäure, wobei ein Sauerstoff für jedes Molekül der letzteren erforderlich ist, durchaus nicht in Einklang zu bringen wäre. Auch pafst die Formel nicht für die weitere Oxydation der Verbindung mit Kaliumpermanganat, welche fast quantitativ verläuft: $C_2H_2[C_6H_3(SO_3H)(NO_2)]_2 + O_2 = 2\,C_6H_3(SO_3H)(NO_2)CHO$. Zur endgiltigen Bestätigung der Formel $C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$ wurde das Dinatriumsalz quantitativ mit Zinkstaub und Salmiak reducirt und hierdurch ihre Richtigkeit erwiesen. *L. H.*

R. Herz und W. H. Bentley. Die Oxydation von Paranitrotoluolsulfonsäure zu Dinitrostilbendisulfonsäure und zu Paranitrobenzaldehydorthosulfonsäure [4]. — Bei der Oxydation von p-nitrotoluolsulfonsaurem Natrium mit Natriumhypochlorit und weniger Aetznatron als Green und Wahl [5] verwendeten, fanden

[1] Ber. 31, 1078—1080. — [2] Vgl. die folgenden Referate. — [3] JB. f. 1897, S. 1781 ff. — [4] Chem. News 77, 236. — [5] Ber. 30, 3097; JB. f. 1897, S. 1781 ff.

die Verfasser, dafs das Oxydationsproduct hauptsächlich *dinitrostilbendisulfonsaures Natrium* ist. Die Natrium-, Silber- und Baryumsalze sind dargestellt und untersucht worden. Aus dem Verbrauch des für die Oxydation erforderlichen Kaliumpermanganates schliefsen die Verfasser, dafs das Stilbenderivat kein Nitrosonitro-, sondern ein Dinitrokörper ist. Bei der Oxydation in der Kälte entsteht das Natriumsalz der *p-Nitrobenzaldehydorthosulfonsäure.* Diese Substanz besitzt die Eigenschaften eines Aldehyds und bildet gelbe krystallinische Verbindungen mit Phenylhydrazin und Semicarbazid. *L. H.*

C. Ris und C. Simon. Ueber p-Dinitrodibenzyldisulfosäure. [Zweite Mittheilung] [1]). — In Bezug auf die kürzlich erschienene Mittheilung von Arthur G. Green und André R. Wahl [2]) über die Oxydation von p-Nitrotoluolsulfosäure bemerken die Verfasser, dafs das englische Patent dieser Autoren erst nach ihrer ersten Mittheilung publicirt worden ist. Es werden einige Berichtigungen zur ersten Mittheilung [3]) nachgetragen. Heifse, starke Salzsäure verwandelt das neutrale Natriumsalz der *Dinitrodibenzyldisulfosäure* in das saure. Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Reines p-dinitrodibenzyldisulfosaures Natrium zeigt mit Alkalilauge und Phenylhydrazin keine Rothfärbung. Green und Wahl haben wahrscheinlich das saure Salz für die freie Säure gehalten. Bei der *Dinitrostilbendisulfosäure* scheint dasselbe der Fall gewesen zu sein. Aus den Analysen des neutralen Natriumsalzes folgern die Verfasser, dafs die von Green und Wahl für die Dinitrostilbendisulfosäure vorgeschlagene Formel $C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$ nicht die richtige sei, sondern dieser Verbindung die Formel $C_{14}H_{10}N_2S_2O_9$ zukomme, die Säure also eine Nitronitrosoverbindung sei. *L. H.*

J. R. Geigy und Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 98760] [4]). — Läfst man auf eine Lösung von p-nitrotoluol-o-sulfosaurem Natrium bei Gegenwart einer genügenden Menge unterchlorig- oder unterbromigsaurer Salze (oder von Persulfaten) Alkalilauge bei 60 bis 80° einwirken, so bildet sich nicht Dinitrostilbendisulfosäure, sondern es scheidet sich beinahe quantitativ krystallinisches *p-dinitrodibenzyldisulfosaures Natrium* aus, welches in reinem Zustande farblose, glänzende Nadeln oder Blättchen bildet. Es zersetzt sich erst oberhalb 300° unter schwacher

[1]) Ber. 31, 354—355. — [2]) JB. f. 1897, S. 1781 ff. — [3]) JB. f. 1897, S. 1783 f. — [4]) Patentbl. 19, 642.

Verpuffung, löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure und geht unter Einwirkung saurer Reductionsmittel in die schwer lösliche *p-Diamidodibenzyldisulfosäure* über. *Sd.*

A. Liebmann in Horsforth bei Leeds, England. Verfahren, gelbe bis braune Mikadofarbstoffe aus p-Nitrotoluolsulfosäure auf der Pflanzenfaser zu erzeugen. [D. R.-P. Nr. 98910][1]). — Man erhält *Mikadofarben* auf der Faser, wenn man entweder ein Gemenge von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Alkalilauge und einem Verdickungsmittel aufdruckt, trocknet und dämpft, oder indem man p-Nitrotoluolsulfosäure oder ihre Salze aufdruckt und das Gewebe durch heifse concentrirte Alkalilauge zieht. *Sd.*

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt und Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung gelber, direct färbender Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 99575][2]). — Man erhält direct orangegelb färbende *Baumwollfarbstoffe*, indem man p-Nitrotoluolsulfosäure mit Dehydrothioverbindungen (Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Homologe, Primulin, Xylidinprimulin) und schwacher Alkalilauge erwärmt. *Sd.*

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt und Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung orangegelber, direct färbender Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 100421][3]). — Die aus p-Nitrotoluolsulfosäure, Dehydrothioverbindungen und Natronlauge entstehenden Farbstoffe[4]) gehen durch Behandlung mit Reductionsmitteln in alkalischer Lösung in neue, licht-, chlor- und alkaliechte, Baumwolle direct orangefärbende *Farbstoffe* über. *Sd.*

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe aus Naphtalinpolysulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 98439][5]). — Man erhält *schwefelhaltige Farbstoffe der Naphtalinreihe*, indem man Naphtalinpolysulfosäuren, welche mindestens zwei Sulfogruppen in der Metastellung enthalten, mit Alkalipolysulfiden mit oder ohne Schwefel bei höheren Temperaturen verschmilzt. *Sd.*

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt und Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten der Dinitrostilbendisulfosäure des Patentes Nr. 79241. [D. R.-P. Nr. 96107][6]). — Die beschriebene *Dinitrostilbendisulfosäure*[7]) läfst sich in saurer Lösung (durch concentrirte Schwefel-

---

[1]) Patentbl. **19**, 723. — [2]) Daselbst, S. 798. — [3]) Daselbst, S. 929. — [4]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [5]) Patentbl. **19**, 609. — [6]) Daselbst, S. 252. — [7]) Vgl. Patentbl. **16**, 135.

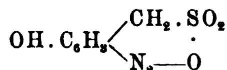
säure und Chromat oder verdünnte Schwefelsäure und Bleisuperoxyd) oxydiren, wobei neue gelbe bis grünstichiggelbe *Farbstoffe* entstehen. Das Reactionsgemisch wird mit Soda neutralisirt, die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. *Sd.*

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt und Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung einer Azostilbendisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 96 929] [1]). — Die Dinitrostilbendisulfosäure geht beim Behandeln mit alkalischen Reductionsmitteln (Eisenoxydul) in die *Azostilbendisulfosäure*, $C_{14}H_8N_2(SO_3H)_2$, über, deren Alkalisalze als rothorange färbende, directe *Baumwollfarbstoffe* verwendet werden. Der Farbstoff besitzt grünlichen Metallglanz; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein grünstichig blauer Farbe. Das Baryumsalz des Farbstoffes ist auch in kochendem Wasser unlöslich. *Sd.*

W. Marckwald und H. H. Frahne. Ueber Oxysulfonsäuren und Sultone [2]). — Die von R. List und M. Stein [3]) durch Reduction des stabilen Benzoësulfonsäurechlorids erhaltene Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\ \\SO_2\end{smallmatrix}>O$ wurde als *Sulfobenzid* bezeichnet. Die Verfasser schlagen hierfür den Namen *Tolylsulton* vor. *o-Nitrobenzylsulfosäure*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. Das *Natriumsalz* wurde durch Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit einer wässerigen Lösung von Natriumsulfit erhalten. Das *Baryumsalz*, $(NO_2.C_6H_7.SO_3)_2Ba$, krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser. Aus diesem Salz erhielt man mittelst Schwefelsäure die freie Säure. Dieselbe bildet farblose, hygroskopische Krystalle. Das *Silbersalz* krystallisirt in farblosen Nadeln. Durch Reduction der Säure mit Zinn und Salzsäure entsteht *o-Amidobenzylsulfosäure*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. Die rein weifsen Krystalle lösen sich in heifser Salzsäure. Das *Natriumsalz* bildet weifse Schuppen. Ein inneres Anhydrid (Benzylsultam) konnte nicht dargestellt werden. Eine dem obigen Tolylsulton isomere Verbindung, das *Benzylsulton*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\SO_2\end{smallmatrix}>O$, entsteht, wenn vorstehendes Natriumsalz und Natriumnitrit, in Wasser gelöst, in verdünnte Schwefelsäure eingetragen werden. Die spiefsigen Krystalle schmelzen bei 86°. Wässeriges Ammoniak sprengt den Sultonring, wobei das Ammoniumsalz der *Oxybenzolsulfosäure*, $HO.C_6H_4.CH_2.SO_3H$, entsteht. Das *Baryumsalz*, aus Benzylsulton und überschüssiger Baryt-

[1]) Patentbl. 19, 346. — [2]) Ber. 31, 1854—1865. — [3]) Daselbst, S. 1665.

lauge gewonnen, krystallisirt in weifsen Krystallen. Das *Bleisalz* krystallisirt mit 7 Mol. Krystallwasser. Die freie Säure wird durch Phosphorpentachlorid in das Sulton zurückverwandelt. *Brombenzylsulton*, $C_7H_5BrSO_3$. Lange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 147°. Bei der Kalischmelze entsteht Resorcin. *Nitrobenzylsulton*, $NO_2.C_7H_5.SO_3$, bildet weifse, bei 148° schmelzende Nadeln. *Nitrooxybenzylsulfosäure*, $NO_2.C_6H_3.(OH).CH_2.SO_3H$. Weifse, hygroskopische Krystalle vom Schmelzp. 130°. Das *neutrale Kaliumsalz* bildet gelbbraune, das *saure Kaliumsalz* weifse Krystalle. *Nitro-o-oxybenzylsulfonamid*, $NO_2.C_6H_3.(OH).CH_2.SO_2.NH_2$. Weifse Krystalle vom Schmelzp. 199°. Das *Kaliumsalz* bildet orangefarbene Krystalle. Das *Silbersalz* ist gelb. *Nitro-o-methoxybenzylsulfonamid*, $NO_2.C_6H_3(OCH_3).CH_2.SO_2.NH_2$. Schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 160°. *Amidobenzylsulton*, $NH_2.C_6H_3:(CH_2)(O)SO_2$. Weifse Nadeln vom Schmelzp. 138°. Das *Chlorhydrat* bildet silberglänzende Blättchen. Das *Pikrat* schmilzt bei 170°. Mit salpetriger Säure entsteht *o-Oxydiazobenzylsulfosäure*,



Dicke glasglänzende Prismen. Färbt Wolle intensiv roth. Die Nüance erinnert an Ponceau 3R. *γ-Oxypropansulfosäure*, $CH_2.(OH).CH_2.CH_2.SO_3H$, wurde erhalten durch Kochen von Allylalkohol mit Kaliumbisulfitlauge und nachherigen Zusatz von Schwefelsäure. Das *Kaliumsalz* bildet weifse Blättchen. Die Säure entsteht auch durch Reduction des *Sulfonsäurepropionaldehyds*. *L. H.*

Aminoderivate.

A. Wohl. Zur Geschichte des Phenylhydroxylamins [1]). — Zu dem von H. Ley [2]) gebrauchten Ausdruck „Phenylhydroxylamin Bamberger's" bemerkt Verfasser, dafs er fast ein Jahr früher wie Bamberger [3]) die neutrale Reduction von aromatischen Nitroverbindungen zu Hydroxylaminderivaten im Allgemeinen und das *Phenylhydroxylamin* im Besonderen aufgefunden und zum Patent (D. R.-P. Nr. 84138/1893) angemeldet hat. *Frw.*

Eug. Bamberger und Jan Lagutt. Ueber das Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoholische Schwefelsäure und gegen Anilin [4]). — Bei der elektrolytischen Reduction von β-Phenyl-

[1]) Ber. 31, 2543. — [2]) Daselbst, S. 2126. — [3]) Ber. 27, 1347; JB. f. 1894, S. 1281. — [4]) Ber. 31, 1500—1508.

hydroxylamin in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung entstehen, wie Haber[1]) nachgewiesen hat, neben Azoxybenzol, Benzidin und Anilin p-Amidophenol und p-Phenetidin. Die Verfasser haben das Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoholische Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur studirt und als Reactionsproducte *Azoxybenzol, o- und p-Phenetidin, o- und p-Amidophenol, Anilin*, ein dunkles fluorescirendes Oel, Spuren von *Nitrobenzol und Phenol*, semidinartige Basen (wahrscheinlich p-Amidodiphenylamin) und einen nicht bestimmten Farbstoff gefunden. Bemerkenswerth ist das Entstehen des o-Amidophenols (und o-Phenetidins), da bei Einwirkung wässeriger Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin nach den bisherigen Erfahrungen nur p-Amidophenol gebildet wird. Die beiden Phenetidine können nicht das Ergebnifs der Esterificirung von zuerst entstandenem p- oder o-Amidophenol sein, da beide Körper bei der gemeinsamen Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure kein Phenetidin geben. Ebenso wenig konnte unter den gleichen Bedingungen ein Ester des Phenylhydroxylamins beobachtet werden, aus dem dann das Phenetidin durch Umlagerung hätte entstehen können. Bei Zimmertemperatur entstanden aus Phenylhydroxylamin, Alkohol und Schwefelsäure nach drei Monaten Azoxybenzol, o- und p-Phenetidin, p- (und wahrscheinlich o-) Amidophenol, Anilin, Semidinbasen, Harz und Farbstoff. Ebenso erfolglos war der Versuch, einen Phenylhydroxylaminester zu erhalten aus Phenylhydroxylamin, Salzsäuregas und absolutem Alkohol. Nach anderthalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade waren vorhanden: Neutrale Verbindungen (Azoxybenzol etc.), o- und p-Phenetidin, o- und p-Chloranilin, Anilin, Amidophenol, semidinartige Basen und Farbstoff. — Auch der Versuch, ein aliphatisches Hydroxylamin (β-Benzylhydroxylamin) zu esterificiren, war ebenso ergebnifslos wie beim Phenylhydroxylamin. — Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Phenylhydroxylamin entsteht neben Azoxybenzol, o-Chloranilin und Anilin auch *2,4-Dichloranilin*, bei der Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht in entsprechender Weise *o- und p-Bromanilin, 2,4-Dibromanilin* und *Anilin*. — Beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin mit Eisessig auf dem Wasserbade bildet sich Azoxybenzol, Anilin (das theilweise in Acetanilid übergeht) und *p-Amidodiphenylamin*. Letztere Base entsteht auch, wenn man Phenylhydroxylamin in Anilin mit Anilinchlorhydrat in Anilin mischt und 40 Minuten auf 130° erhitzt. Daneben bilden sich jedoch

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 506; dieser JB., S. 1586.

in der Hauptsache Azoxy- und Azobenzol, Farbstoffe, Benzidinsulfat, p-Amidodiphenylaminsulfat, o-Amidodiphenylamin, wahrscheinlich auch Diphenylin, Anilin und Spuren Chloranilin. Das erhaltene o-Amidodiphenylamin gab sämmtliche charakteristische Reactionen und lieferte mit Ameisensäure das *N-Phenylbenzimidazol*, $C_6H_4<\overset{N.C_6H_5}{\underset{N}{>}}CH$, ein farbloses, zähflüssiges Oel, dessen Mercurichloridsalz atlasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146,5° bildet. — Aus Phenylhydroxylamin und neutralem Anilinsulfat in Wasser entstanden beim Kochen unter Rückfluſs neben Azoxybenzol und Azobenzol Benzidin, p-Amidodiphenylamin, p-Amidophenol, wahrscheinlich Diphenylin und etwas *p-Oxy-p-amidodiphenylamin*, $OH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$. — Wird Phenylhydroxylamin auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, so bilden sich mit groſser Lebhaftigkeit Azoxybenzol, Anilin und Wasser. *Frw.*

E. Bamberger. Nachtrag zu der Mittheilung „über Nitrosoalphylhydroxylamine“[1]). — Unter den Verbindungen, welche sich durch freiwillige Zersetzung benzolischer Lösungen von *Nitrosophenylhydroxylamin* bilden, befand sich auch in sehr geringer Menge *Diphenyl*. *Frw.*

Eug. Bamberger. Zur Kenntniſs der Nitrosoalphylhydroxylamine[2]). — Verfasser wird durch die Veröffentlichung von A. Hantzsch[3]) veranlaſst, seine früheren[4]) Arbeiten über das *Nitrosophenylhydroxylamin* zu vervollständigen, wodurch er in dem Glauben an die Richtigkeit der aufgestellten Formel $C_6H_5.N.(.NO)OH$ bestärkt wird. Das *Nitrosophenylhydroxylamin* ist an und für sich und, namentlich in Gegenwart saurer Agentien, sehr unbeständig. Unter den verschiedensten Umständen zeigt es seine Neigung, unter Abspaltung von salpetriger Säure in *Nitrosobenzol* und *Diazobenzolnitrat* überzugehen. Bei 0 bis 5° in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Aether) aufbewahrt, bilden sich neben den erwähnten Zersetzungsproducten: Stickstoff, Kohlendioxyd, Stickoxyd, Phenol, *p-p-Dinitrodiphenylamin*, *o-p-Dinitrodiphenylamin* und *p-Nitrodiphenylamin*, sowie unter besonderen Umständen auch das Nitrosamin des letzteren. Das *p-p-Dinitrodiphenylamin* entsteht dabei in so reichlicher Menge, daſs diese Bildungsweise eine bequeme Darstellung desselben er-

[1]) Ber. 31, 574; vgl. das folgende Referat. — [2]) Ber. 31, 574—589. — [3]) Ber. 31, 177; siehe diesen JB. unter Diazoverbindungen. — [4]) Ber. 27, 1553; JB. f. 1894, S. 1281; Ber. 28, 246; JB. f. 1895, S. 1534; Ber. 29, 2412; JB. f. 1896, S. 1126.

laubt. Die Entstehung nach der Gleichung $2[C_6H_5.N.(:NO)OH] = NO_2.C_6H_4.NH.C_6H_4NO_2 + NH_3$ ist ein neues Beispiel der bei stickstoffsubstituirten Anilinabkömmlingen häufig beobachteten intramolekularen Atomwanderung, welche im vorliegenden Falle ohne äufseren Anstofs erfolgt. Zu den früher erwähnten *Salzen des Nitrosophenylhydroxylamins* beschreibt Verfasser dasjenige des Phenylhydrazins, welches weifse, glänzende, bei 109 bis 110° schmelzende Blättchen bildet und in Alkohol und Wasser schwer löslich ist. Im offenen Gefäfs mit Wasser gekocht, zersetzt es sich unter Bildung von Phenylhydroxylamin, Azoxybenzol u. a. Das entsprechende Hydroxylaminsalz, aus concentrirten wässerigen Lösungen des Nitrosophenylhydroxylaminkaliums und salzsauren Hydroxylamins erhalten, schmilzt bei 120 bis 121° unter Zersetzung. Es sind weifse, atlasglänzende Blättchen. Bei der Selbstzersetzung des Nitrosophenylhydroxylamins in ätherischer Lösung werden nur sehr geringe Mengen Diazobenzolnitrat erhalten. Letzteres bildet bei der Selbstzersetzung unter Benzol kein Di-p-dinitrodiphenylamin. Die Mitbetheiligung des als Lösungsmittel benutzten Benzols bei der Bildung der Diphenylaminabkömmlinge aus dem Nitrosophenylhydroxylamin ist unwahrscheinlich, da bei der Zersetzung in Toluol und Aether im Wesentlichen die gleichen Producte erhalten wurden, wie in Benzol. — Bei der Diazotirung des Nitrosophenylhydroxylamins in Eisessiglösung mittelst Natriumnitrit oder in ätherischer Lösung mit Amylnitrit entsteht in etwa 80 Proc. Ausbeute *Diazobenzolnitrat* im Sinne der Gleichung $C_6H_5N.(.NO)OH + HNO_2 = C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O$, während nebenbei Nitrosobenzol gebildet wird. — Durch Reduction des Nitrosophenylhydroxylaminkaliums mit Natriumamalgam bei 0° in einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung entsteht *Iso-diazobenzolkalium* und *Phenylhydrazin*. Ebenso liefert *Nitroso-p-tolylhydroxylaminkalium* nur *Iso-diazotoluolkalium* und kein normales Diazotat neben *p-Tolylhydrazin*. — Bei der Oxydation des *Nitrosophenylhydroxylaminkaliums* in schwacher Sodalösung mit Kaliumpermanganat bei 0° oder mit Natriumhypochloritlösung bei gewöhnlicher Temperatur wird *Nitrosobenzol* gebildet. — Bei der Esterificirung des *Nitrosophenylhydroxylamins* entsteht sowohl durch Behandlung mit Diazomethan in ätherischer Lösung bei 0°, als auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kalium- oder das Silbersalz der *Isonitrosophenylhydroxylaminäthylester*, $C_6H_5.N.(.O.)N.OCH_3$, als blumenartig riechendes Oel, das allmählich zu harten, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 36 bis 38° erstarrt. Bei der Reduction liefert

dieser Aether in Essigsäure mit Zinkstaub bei 0° *Benzoldiazoniumacetat*, in wässerig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam unter Eiskühlung *Phenylhydrazin* und in neutraler, ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam den *Diazobenzolmethylester*. Durch Verseifung mit Alkalien oder durch Aluminiumchlorid wird der Isonitrosophenylhydroxylaminmethylester in das Amin wieder zurückgeführt. — Das *Nitroso-p-bromphenylhydroxylamin*, $C_6H_4Br.N.(.NO)OH$, ist nach Versuchen von Stiegelmann dem nicht bromirten Nitrosamin in jeder Beziehung gleich. Es bildet aus hoch siedendem Ligroïn weifse, glasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 81 bis 82° und zersetzt sich leicht beim Umkrystallisiren. Das Kalium- und Silbersalz wurden analysirt. Bei der Alkylirung entstand, gleichviel, welches Verfahren in Anwendung kam, stets ein und derselbe Methylester der *Iso-p-bromphenylhydroxylaminnitrosaminmethylester*, $C_6H_4Br.N.(.O.)N.OCH_3$, von schwach blumenartigem Geruch und dem Schmelzpunkt bei 84,5 bis 85,5°. Der Ester ist aufserordentlich beständig, wird durch kochende Lösung von Bichromat in Schwefelsäure nicht angegriffen und zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht. Bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam entstand *p-Bromphenylhydrazin*, Schmelzp. 106°, und eine Spur *Diazotat*; bei der Verwendung von Aluminiumamalgam wurde der betäubend riechende, mit alkalischen Naphtollösungen leicht reagirende *p-Bromdiazobenzolester* erhalten. Bei der Verseifung entstehen aus dem methylirten Iso-p-bromphenylhydroxylaminnitrosamin *Nitrosophenylhydroxylamin* und geringe Mengen von *normalem* und *Iso-bromdiazobenzolkalium*. *Frw.*

Eug. Bamberger, H. Büsdorf und H. Sand. Das Verhalten der Nitrosoalphyle gegen concentrirte Schwefelsäure [1]). — *Nitrosodiphenylhydroxylamin*, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosobenzol. Messinggelbe Blättchen, welche zwischen 147 und 152° unter Aufschäumen schmelzen. Durch Reduction mit Zinkstaub entsteht *p-Amidodiphenylamin*, $C_6H_5.NH.C_6H_4$. $C_6H_4NH_2$. Diamantglänzende Nadeln vom Schmelzp. 120°. Nitrosodiphenylhydroxylamin löst sich leicht in wässerigen Alkalien. Das Silbersalz und Bleisalz sind unlöslich. Schwefeldioxyd wirkt unter Bildung von *p-Amidodiphenylaminsulfosäure*, $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.SO_3H$. Daraus ergiebt sich, dafs die Hydroxylgruppe an das Stickstoffatom gekettet ist. Die *Monoacetylverbindung*, $C_{12}H_9(COCH_3)N_2O_2$, bildet

[1]) Ber. 31, 1513—1522.

dunkelgelbe Krystalle, welche bei 146 bis 157° schmelzen. *Diazodiphenylaminnitrat*, $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.NO_3$, entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd. Der *β-Naphtolfarbstoff*, $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$, bildet braunschwarze Krystalle und schmilzt bei 164 bis 165°. *4-Nitroso-2'-3-ditolylhydroxylamin*, $CH_3.C_6H_4.N(OH).(C_6H_3).(CH_3)(NO) + H_2O$, entsteht aus o-Nitrosotoluol und concentrirter Schwefelsäure. Gelbe Nadeln, welche zwischen 110 und 115° schmelzen. *Benzoylverbindung*, $C_{14}H_{13}N_2O_2(COC_6H_5)$, bildet gelbe Nadeln, welche bei 181 bis 182° schmelzen. *4-Amido-2'-3-ditolylamin*, $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3)(NH_2)$. Farblose Prismen vom Schmelzp. 63 bis 64°. Nitrit ruft intensive Röthung hervor. Ferrichlorid färbt erst granatroth und scheidet bald einen Brei grüner Flocken aus; beim Erwärmen erhält man eine nach Chinon riechende Flüssigkeit; in verdünnter Lösung entsteht eine violettrothe Färbung, die beim Erwärmen in gelb umschlägt. Chlorkalk ruft in der Lösung des Dihydrochlorids eine ziegelrothe, durch Säuren gelb werdende Fällung hervor. Hydrochlorid und Sulfat der Base krystallisiren aus der heifsen Lösung reichlich aus. *Acetylverbindung*, $C_{14}H_{15}N_2(COCH_3)$. Weifse Blättchen vom Schmelzp. 122,5°. *Salicyliden-Amidoditolylamin*, $C_6H_4.CH_3.NH.C_6H_3.(CH_3).N:CH.C_6H_4.OH$. Goldgelbe, bei 112° schmelzende Blättchen. *4-Nitroso-2'-3-dibromdiphenylhydroxylamin*, $C_{12}H_7NOH.NO.Br_2$. Goldgelbe Nadeln, welche zwischen 118 bis 123° schmelzen. *Acetylverbindung*, $C_{12}H_7Br_2.N.(NO).O.COCH_3$. Granatrothe Prismen vom Schmelzp. 144 bis 145°. *4-Amido-2'-3-dibromdiphenylamin*, $C_{12}H_7.Br_2.NH.NH_2$. Glasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 70°. Chlorhydrat und Sulfat sind in kaltem Wassser schwer löslich. Eisenchlorid erzeugt in der sauren Lösung ein intensives Fuchsinroth, das beim Kochen verschwindet, indem Chinongeruch auftritt. Natriumnitrit ruft tiefrothe Farben hervor. Schmilzt man einige Körnchen der Base im Probirrohr, so tritt plötzliches Aufschäumen ein; extrahirt man nun mit Alkohol, so nimmt derselbe eine blaue Farbe an. *4-Nitroso-4'-bromdiphenylhydroxylamin*, $C_6H_4.Br.N(OH).C_6H_4.NO$, schmilzt bei 154°. Zinkstaub und kochendes Wasser reduciren zu einem bromirten *Paraamidodiphenylamin*. — *Salicyliden-p-amidodiphenylamin* und *Phenylhydrazin* setzen sich zu *Salicylphenylhydrazon* und p-Amidodiphenylamin um, wenn man sie in Alkohol kocht. Ersteres, $OH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$, bildet gelbe Nadeln, welche bei 143 bis 144° schmelzen. *Salicyliden-p-amidodiphenylamin* und *p-Nitrophenylhydrazin* liefern *Salicyl-p-nitrophenylhydrazon*. Rothe Nadeln vom Schmelzp. 223°. *Salicyliden-p-amidoditolylamin* und

Phenylhydrazin bilden *Salicylphenylhydrazon* (Schmelzp. 143 bis 144°) und *p-Amidoditolylamin* (Schmelzp. 63 bis 64°). *L. H.*

A. Michaelis und K. Petow. Ueber die Einwirkung von Phenyl- und Tolyl-Hydroxylamin auf aromatische Thionylamine[1]. — Nach E. Bamberger und E. Hindermann[2] bilden sich aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd Phenylsulfaminsäure und Anilinsulfonsäure, welch' letztere nach E. v. Meyer und W. Bretschneider[3] eine Orthoverbindung ist. Analog konnte bei Einwirkung des Thionylanilins auf Phenylhydroxylamin zunächst das Dianilid der Schwefelsäure, $SO_2(NH.C_6H_5)_2$ oder durch Umlagerung das Anilid der o-Sulfanilsäure erwartet werden. Die Reaction verläuft jedoch allgemein so, daſs eine Azoverbindung und das Aminsalz einer aromatischen Sulfaminsäure entstehen nach der Gleichung: $2R.N:SO + 4R.NH.OH = 2R.NH.SO_3.NH_3.R + R.N:N.R$. Sind die Radicale in dem Thionylamin und dem Hydroxylamin verschieden, so bildet sich die Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin, also mit gleichen Radicalen neben einem gemischten sulfaminsaurem Salz, wenn die Radicale ähnlich sind; oder es entsteht ein gemischter Azokörper mit zwei verschiedenen Radicalen neben einem gemischten und einem einfachen sulfaminsauren Salz; am seltensten entsteht eine einfache Azoverbindung neben einem einfachen sulfaminsauren Salz. Auf diese Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt. Aus *Phenylhydroxylamin* und *Thionylanilin* entsteht durch Zusammengieſsen in Benzollösung neben Azobenzol *phenylsulfaminsaures Anilin*, kleine krystallinische Blättchen vom Schmelzp. 192°, leicht löslich in Wasser unter Zersetzung, ebenfalls löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Das gleiche Salz ist von J. Wagner[4] durch Einwirkung von Anilin auf Anhydropyridinschwefelsäure erhalten worden. — Aus *p-Tolylhydroxylamin* und *Thionylanilin* bildet sich *phenylsulfaminsaures p-Toluidin*, weiſse, bei 236° schmelzende Blättchen, die sich gegen Lösungsmittel wie das Anilinsalz verhalten. Daneben entsteht *o-p-Azotoluol*, orangerothe, lange Nadeln vom Schmelzp. 71°. — *Thionylanilin* und *o-Tolylhydroxylamin* geben *phenylsulfaminsaures o-Toluidin* (Schmelzp. 205° mit blauvioletter Farbe) und *o-Azoxytoluol*, strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 59°. — Mit *m-Tolylhydroxylamin* lieferte *Thionylanilin phenylsulfaminsaures m-Toluidin*,

---

[1]) Ber. 31, 984—997. — [2]) Ber. 30, 664; JB. f. 1897, S. 1775. — [3]) Daselbst Anm. 1 und W. Bretschneider, Inaug.-Diss. Rostock 1897. — [4]) Ber. 19, 1158; JB. f. 1886, S. 1543.

ein weifses, krystallinisches Pulver, welches bei 250° verkohlt, ohne zu schmelzen, und welchem etwas *tolylsulfaminsaures m-Toluidin* beigemengt ist. Gleichzeitig entsteht *Benzol-azo-m-toluol*, eine dunkelrothe Flüssigkeit, die, vorsichtig erhitzt, rothen Dampf bildet, schnell erhitzt, aber unter Feuererscheinung verpufft. Sie erstarrt beim Abkühlen und schmilzt bei 18°. P. Jacobson[1]) hat diese Verbindung mit den gleichen Eigenschaften schon früher erhalten. — *p-Thionyltoluidin* lieferte: mit *Phenylhydroxylamin* ein bei 223° schmelzendes Gemisch sulfaminsaurer Salze und das früher von G. Schultz[2]) dargestellte *Benzol-azo-p-toluol* (aus Alkohol glänzende, hell orangefarbene Blättchen vom Schmelzp. 70 bis 71°); mit *p-Tolylhydroxylamin*, *p-tolylsulfaminsaures p-Toluidin* vom Schmelzp. 210 bis 211° und *p-Azotoluol* (aus Alkohol schön goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 143°); mit *o-Tolylhydroxylamin p-tolylsulfaminsaures o-Toluidin* (Schmelzp. 228° unter Blaufärbung) und *o-Azoxytoluol* (aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 59°); und mit *m-Tolylhydroxylamin p-tolylsulfaminsaures m-Toluidin* (Schmelzp. 225 bis 226°) und *m-Azotoluol* (orangegelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 54 bis 55°). — Aus *o-Thionyltoluidin* wurden erhalten: mit *Phenylhydroxylamin* ein Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmelzp. 238 bis 239°) und *Benzol-azo-o-toluol* (eine leicht bewegliche rubinrothe Flüssigkeit, die nicht erstarrt). P. Jacobson[3]) hat die letztere Verbindung schon früher erhalten. Mit *p-Tolylhydroxylamin* entsteht *o-tolylsulfaminsaures p-Toluidin*, Schmelzp. 241°, und *p-Azotoluol*, Schmelzp. 143°; mit *o-Tolylhydroxylamin o-tolylsulfaminsaures o-Toluidin*, Schmelzp. 212°, und *o-Azotoluol* (derbe rothe Nadeln vom Schmelzp. 55°); mit *m-Tolylhydroxylamin o-tolylsulfaminsaures m-Toluidin*, Schmelzp. 208°, und *m-Azotoluol*, Schmelzp. 54 bis 55°. — *m-Thionyltoluidin* giebt mit *Phenylhydroxylamin* neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze *Benzol-azo-m-toluol*; mit *p-Tolylhydroxylamin p-tolylsulfaminsaures p-Toluidin* (Schmelzp. 235 bis 236°) und *m-Azotoluol* (Schmelzp. 54 bis 55°); mit *o-Tolylhydroxylamin* entsteht neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze vom Schmelzp. 219° *m-Toluol-azo-o-toluol* [dunkelrothes Oel, das schon früher von G. Schultz[4]) erhalten worden ist] und mit *m-Tolylhydroxylamin m-tolylsulfaminsaures m-Toluidin* (Schmelzp. 202°) und *m-Azotoluol*. — *as-m-Thionylxylidin* lieferte: mit *Phenylhydroxylamin* neben

[1]) Ber. 28, 2548; JB. f. 1895, S. 2582 f. — [2]) Ber. 17, 466; JB. f. 1884, S. 847. — [3]) Ber. 28, 2543; JB. f. 1895, S. 2582. — [4]) Ber. 17, 470; JB. f. 1884, S. 850.

einem Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmelzp. 222°) *Benzolazo-m-xylol* (dunkelrothes, leicht bewegliches Oel, das auch nach dem Verfahren von Bamberger[1]) aus Nitrosobenzol und as-m-Xylidin erhalten wurde); mit *p-Tolylhydroxylamin* entsteht *p-Toluol-azo-m-xylol* (flache, gelbrothe Nadeln vom Schmelzp. 62°). — *Thionyl-pseudocumidin* lieferte mit *Phenylhydroxylamin* neben sulfaminsauren Salzen (Schmelzp. 218°) das *Benzolazopseudocumol* (rothes Oel), mit *p-Tolylhydroxylamin* das *p-Toluolazopseudocumol*, derbe Nadeln vom Schmelzp. 58°. — *Thionyl-α-naphtylamin* giebt mit *Phenylhydroxylamin* neben dunkelbraunen, nicht zu reinigenden sulfaminsauren Salzen *Benzolazo-α-naphtylamin* (kleine ziegelrothe Krystalle vom Schmelzp. 70°), früher von R. Nietzki und R. Zehntner[2]) dargestellt; mit *m-Tolylhydroxylamin* entsteht *m-Toluolazo-α-naphtalin* (rothgelbe Blättchen vom Schmelzp. 43 bis 44°). — Bei der Herstellung des *Thionylparaphenylendiamins* nach dem Verfahren von Michaelis und Buntrock wurde als Nebenproduct das *Monothionylphenylendiamin*, $NH_2C_6H_4N:SO$, (derbe, dunkelrothe Nadeln vom Schmelzp. 67°) gewonnen. Bei der Einwirkung des *Thionylparaphenylendiamins* auf *Phenylhydroxylamin* in Chloroformlösung wurde ein Gemisch von *phenylsulfaminsaurem Anilin* und *p-phenylendisulfaminsaurem Anilin* (bei 200° Dunkelfärbung, bei 300° Verkohlung ohne vorheriges Schmelzen) und eine *Trisazoverbindung*, $C_6H_5 . N:N . C_6H_4 . N:N C_6H_4 . N:N . C_6H_5$, erhalten, deren orangerothe Nadeln bei 166 bis 167° schmelzen und, vorsichtig erhitzt, als rother Dampf sublimiren, rasch erhitzt, unter Verpuffung verbrennen. Mit *p-Tolylhydroxylamin* entsteht neben einem weifsen, sulfaminsaurem Salz die *Trisazoverbindung*, $CH_3 . C_6H_4 . N:N . C_6H_4 . N:N . C_6H_4 . N:N . C_6H_4 . CH_3$, welche sehr leichte orangefarbene, bei 201 bis 202° schmelzende Nadeln bildet. *Frw.*

Richard Möhlau. Ueber aromatische Azomethinverbindungen[3]). Der Verfasser erörtert, dafs die Schiff'schen Basen aus aromatischen Aldehyden und primären Aminen dank der Azomethingruppe[4]) N:CH Farbstoffcharakter haben, und dafs sie sich durch Ersatz eines Stickstoffatoms der Azogruppe durch Methin CH von den Azokörpern theoretisch ableiten lassen. Allerdings sind sie viel schwächere Basen und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht zu verwenden. Die Analogie mit den Azokörpern

[1]) Ber. 29, 102; JB. f. 1896, S. 1919. — [2]) Ber. 26, 143; JB. f. 1893, S. 1931. — [3]) Ber. 31, 2250—2261. — [4]) Ber. 27, 3317; JB. f. 1894, S. 1406.

ermöglicht eine ähnliche Classification. Die vorliegende Arbeit soll diese besonders in physikalischer Hinsicht hervortretenden Aehnlichkeiten an einigen Beispielen erläutern. Seither war dies nur am Benzylidenanilin und Disanhydrobenzaldehyd-p-phenylendiamin geschehen. Der Verfasser beschreibt dann zuerst die basischen Azomethinverbindungen, das *Anhydro-p-amidobenzaldehydanilin* [1]), das dem p-Amidoazobenzol sehr ähnlich; das *Anhydrobenzaldehyd-p-amidodimethylanilin* [2]), das dem dunkler gelben Dimethyl-p-amidoazobenzol analog ist, und das isomere *Anhydrodimethyl-p-amidobenzaldehydanilin* [3]). Im Folgenden wird dann beschrieben: *Anhydro-p-amidobenzaldehyd-p-amidodimethylanilin*, gelbe zackige Blättchen oder Prismen vom Schmelzp. 191 bis 192°, dessen rasch zersetzliche Säurelösung orangegelb gefärbt ist. Das *Anhydrodimethyl-p-amidobenzaldehyd-p-amidodimethylanilin* [4]) bildet nach dem Umkrystallisiren gelbe Blättchen vom Schmelzp. 229 bis 230°. Das salzsaure Salz wurde in rhombischen Tafeln oder Prismen erhalten, welche bei auffallendem Licht eine schwärzlich grüne, bei durchgehendem eine tiefrothe Farbe zeigen. Tannirte Baumwolle wird in der Lösung des Salzes bräunlich gefärbt. Das *Anhydrodiäthyl-p-amidobenzaldehyd-p-amidodimethylanilin* wird als gelbe mikroskopische Nädelchen oder derbe dunkelgelbe Prismen vom Schmelzp. 140 bis 141° beschrieben. Das salzsaure Salz bildet rothe prismatische Krystalle mit stahlblauem Oberflächenglanz und löst sich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit orangegelber Farbe. Das *Disanhydro-p-amidobenzaldehyd-p-phenylendiamin* wurde in gelben Krystallen vom Schmelzp. 190° und das *Disanhydrodimethyl-p-amidobenzaldehyd-p-phenylendiamin* in dunkelgelben Blättchen erhalten. Das salzsaure Salz der letzteren Base krystallisirt mit 5 Mol. Wasser in braunrothen Nadeln und färbt tannirte Baumwolle röthlich braun. Das *Disanhydrodiäthyl-p-amidobenzaldehyd-p-phenylendiamin*, dessen salzsaures Salz in rothen, stahlblau glänzenden Nädelchen krystallisirt, wurde in gelben Flocken oder goldgelben glänzenden Nadeln erhalten. Das *Disanhydroäthyl-p-amido-m-tolylaldehyd-p-phenylendiamin*, dessen Chlorhydrat sich in Form von haarförmigen verfilzten Nadeln, die in auffallendem Licht stahlblauen Oberflächenglanz zeigen, ausscheidet, krystallisirt in dunkelgelben glänzenden Prismen. Im zweiten Theil der Arbeit werden die *phenolartigen*

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 111; JB. f. 1897, S. 2121. — [2]) Ber. 17, 2938; JB. f. 1884, S. 1037. — [3]) Ber. 27, 3317; JB. f. 1894, S. 1406. — [4]) Ber. 26, 1041; Ber. 28, 111; JB. f. 1893, S. 1818.

Verbindungen, die den Oxyazokörpern entsprechend zusammengesetzt sind, erwähnt. Von diesen farbigen Verbindungen sind die bekannten aufgezählt. Sodann werden die *Condensations producte der Nitrobenzaldehyde mit Amidophenolen* mit den correspondirenden Azokörpern verglichen. Es wurde das Nitroproduct gewählt, da mit Benzaldehyd die Condensation nicht zu erreichen war. Der ponceaurothe oder scharlachrothe Farbstoff, *Anhydro-p-nitrobenzaldehyd-1-amido-4-naphtol* löst sich in verdünnter Alkalilauge mit hochrother Farbe, während p-Nitrobenzolazo-α-naphtol sich in dunkelvioletter Farbe löst. Die alkoholische Lösung des ersteren wird durch Alkali tief violett, die des letzteren schwarzgrün gefärbt. *Anhydro-p-nitrobenzaldehyd-1-amido-2-naphtol*, dem Analogon des p-Nitranilinroth, goldglänzende, scharlachrothe Prismen, hat ähnliche Eigenschaften, wie das vorbeschriebene Isomere. Die alkoholische Lösung wird bei beiden Körpern durch Aetznatron violett gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Anhydroverbindung dunkelorange, den Azokörper rothviolett. Wie bei o- und p-Oxyazokörpern scheint auch hier ein scharfer Unterschied zwischen den Gliedern der Azomethinreihe zu bestehen. Das *Anhydro-p-nitrobenzaldehyd-2-amido-1-naphtol*, rothorange verfilzte Nadeln, löst sich fast nicht in verdünnter kalter Natronlauge, die alkoholische Lösung wird durch Alkali blauviolett, und concentrirte Schwefelsäure löst es mit bräunlich rother Farbe. Der Verfasser wendet sich dann den *Azomethinkörpern der Carbonsäuren* zu, von denen Schiff[1]) die ersten hergestellt hat. Es werden die wichtigsten Azofarbstoffe analoger Constitution mit dem betreffenden Azomethinkörper verglichen. *Anhydro-p-nitrobenzaldehydamidosalicylsäure*, goldgelbe, concentrisch gruppirte Nädelchen, die sich in concentrirter Schwefelsäure citronengelb (Azokörper goldgelb), in Soda gelb (Azokörper tieforangegelb), Natronlauge orangegelb (Azokörper orangeroth) lösen. Aehnliche Verhältnisse werden von dem Verfasser auch bei der *Anhydro-m-nitrobenzaldehydamidosalicylsäure*, hellgelbe, concentrisch gruppirte Nädelchen, und bei der *Anhydro-o-nitrobenzaldehydamidosalicylsäure*, citronengelbe, concentrisch gruppirte Nädelchen, gefunden und in Tabellen zusammengestellt. Der Verfasser kommt zu dem Schlusse, dafs die neutralen Natriumsalze der Azokörper die Lösungsfarbe der basischen Azomethinverbindungen haben, was bestätigt, dafs die Azogruppe als Chromophor der Azomethingruppe überlegen ist. *Kb.*

---

[1]) Ann. Chem. 210, 115; JB. f. 1881, S. 771.

P. Friedländer. Ueber o-substituirte Alkylaniline[1]. — Der Einflufs, welchen eine orthosubstituirende Gruppe in aromatischen Verbindungen auf die Reactionsfähigkeit einer bereits vorhandenen ausübt, ist besonders gut bei den aromatischen Carbonsäuren untersucht worden, bei welchen der Eintritt zweier orthosubstituirenden Gruppen die Esterificirbarkeit der Carboxylgruppe erschwert oder verhindert. In engem Zusammenhange mit der von V. Meyer aufgestellten „Esterregel“ steht die auffallende Beständigkeit o-o-substituirter Säurenitrile, -amide, -chloride und -ester gegen verseifende Mittel und die Unfähigkeit o-o-disubstituirter Ketone, entsprechende Oxime zu liefern. Die Ursache der verminderten Reactionsfähigkeit haben J. v. Loon und V. Meyer auf räumliche Verhältnisse, d. h. den schützenden Einflufs der o-substituirenden Gruppen, zurückgeführt, doch gelten die ermittelten Regeln nur für Ketoderivate der Benzol- und Naphtalinreihe. Zu weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde Verfasser durch die Thatsache angeregt, dafs Dimethylanilin und Dimethyl-o-toluidin trotz analoger Constitution grofse Abweichungen in ihrem Verhalten zeigen. Dimethylanilin, sowie alle Dialkylderivate des Anilins (Aethyl, Benzyl, Sulfobenzyl u. s. w.) reagiren mit salpetriger Säure, Diazoverbindungen und Aldehyden in der Weise, dafs stets das p-Wasserstoffatom durch Stickstoff oder Kohlenstoff substituirt wird, während die Dialkylaniline mit substituirtem p-Wasserstoff, wie Dimethyl-p-toluidin, analoge Umsetzungen nicht eingehen. Während Dimethyl-m-toluidin sich wie Dimethylanilin verhält, zeigt Dimethyl-o-toluidin auffallender Weise nur geringe Reactionsfähigkeit. Monomethyl-o-toluidin dagegen entspricht in seinen Reactionen mehr dem Dimethylanilin. Alle diese Anomalien sind offenbar auf den Einflufs des o-ständigen Methyls im Di- und Monomethyl-o-toluidin auf das Stickstoffatom zurückzuführen. Wahrscheinlich findet bei den oben genannten Reactionen zunächst eine Addition des betreffenden Reagens an das Stickstoffatom statt, worauf sofort eine Umlagerung zu dem p-Substitutionsderivat eintritt. Durch die o-Methylgruppe wird der Vorgang erschwert oder verhindert, namentlich wenn die Beweglichkeit des Stickstoffatoms noch durch Dialkylirung herabgesetzt wird. Verfasser fand nun, dafs auch andere o-substituirende Gruppen die Eigenschaften des Dialkylanilins in analoger Weise modificiren, dafs also alle o-substituirten Dialkylaniline (mit unbesetzter Parastellung) weder mit salpetriger Säure, noch mit

---

[1]) Monatsh. Chem. 19, 627—646; Wien. Akad. Ber. 107, 685—704.

Aldehyden reagiren, während nur bei Anwendung sehr combinationsfähiger Diazoverbindungen (p-Nitranilin) und grofser Concentration bei einigen dieser Verbindungen zum Theil Azofarbstoffe entstehen. Neben dieser chemischen Anomalie findet sich eine sehr merkwürdige physikalische. Während der Siedepunkt des Anilins und seiner p- und m-Derivate beim Uebergang in die Mono- und Dialkylderivate regelmäfsig entsprechend der Vermehrung des Molekulargewichts erhöht wird, sieden die o-substituirten Monoalkylaniline zwar höher als die entsprechenden Aniline, beim Eintritt einer zweiten Alkylgruppe (Methyl, Aethyl) tritt aber regelmäfsig eine Siedepunktserniedrigung ein. Die di-o-substituirten Aniline und ihre Alkylderivate zeigen ähnliche Verhältnisse. Da derartige Verbindungen sehr schwer zugänglich sind, so ist nur das o-o-Xylidin, ($\overset{[1]}{C}H_3\overset{[2]}{N}H_2\overset{[3]}{C}H_3$), untersucht worden. Die Erniedrigung des Siedepunktes beim Methyliren entspricht der chemischen Indifferenz des Monomethylxylidins. Die Siedepunktsverhältnisse gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Un-alkylirt Grad	Mono-methyl Grad	Dimethyl Grad	Mono-äthyl Grad	Diäthyl Grad
Anilin	183	192	192	203	213
p-Toluidin	198	206	208	217	229
m-Toluidin	202	206	207	222	231
o-Toluidin	198	207	183	214	206
o-Phenetidin	229	219	211	238	232
o-Chloranilin	207	214	206		
o-Xylidin	223	223	199—200		
v-m-Xylidin	215—216	206—207	195—196	217—218	220—221

Experimenteller Theil. (Gemeinschaftlich mit Dinesmann und Ph. Brand.) *Monoäthyl-o-toluidin.* Die käufliche Base wurde zur völligen Reinigung zunächst in ihr Nitrosamin übergeführt und daraus durch Zinn und Salzsäure wieder gewonnen. Siedep. 214° (corr.). Bemerkenswerth ist die Umlagerung des Nitrosamins in die p-Nitrosoverbindung, die beim Stehenlassen mit wässeriger Salzsäure eintritt. Wird die Base mit etwas mehr als 1 Mol. Formaldehyd in 40 proc. Lösung und überschüssiger concentrirter Salzsäure drei Stunden auf 90 bis 110° erhitzt, so entsteht *Diäthyldiamidodi-o-tolylmethan*, $C_{19}H_{26}N_2$, schwach gelblich gefärbte Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 96°, leicht löslich in

Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroin. Siedepunkt etwa 300° bei 40 mm. Jodwasser färbt die alkoholische Lösung schwach grün, Brom Anfangs schön violett, dann grünlich, endlich mifsfarben. Beim Erhitzen mit Schwefel und Anilin bildet sich ein orangerother, mit Schwefel und Salmiak ein gelber Auraminfarbstoff. Das salzsaure Salz bildet aus Alkohol weifse Nadeln, das Platindoppelsalz kleine, rothe Krystalle vom Schmelzp. 220° (unter Zersetzung). Beim mehrstündigen Erhitzen dieser secundären Base mit 2 Mol. Jodäthyl und Aetzkali am Rückflufskühler bildet sich das *Tetraäthyldiamidodi-o-tolylmethan*, $C_{28}H_{34}O_2$, welches aus Diäthyl-o-toluidin und Formaldehyd nicht erhalten werden konnte. Schwach gelb gefärbtes, nicht unzersetzt siedendes Oel, das bei etwa 235 bis 245° unter 26 mm Druck übergeht. — *Monoäthyl-o-phenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHC_2H_5$, wurde hergestellt durch Aethyliren von o-Phenetidin mit 1 Mol. Jodäthyl und Reinigung durch sein Nitrosamin. Farbloses, bei 238° siedendes Oel, das sich mit Formaldehyd condensiren läfst und mit Diazoverbindungen rothe Azofarbstoffe liefert. — *Diäthyl-o-phenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$, durch Aethyliren von Phenetidin erhalten, siedet bei 231 bis 233°. Das Platindoppelsalz ist in Wasser, Salzsäure und Alkohol leicht löslich und fällt aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Aether in hellgelben Nadeln. Weder mit Formaldehyd, noch mit salpetriger Säure tritt eine merkliche Reaction ein, dagegen entsteht mit p-Nitrodiazobenzol, wenn auch langsam und unvollständig, ein rother Azofarbstoff. — *Monomethyl-o-nitranilin*, $C_6H_4(NO_2)NHCH_3$, wurde allerdings nicht sehr glatt aus Jodmethyl und o-Nitranilin durch Erhitzen im Rohr auf 120 bis 130° gewonnen. Dabei entstanden neben Zersetzungsproducten und etwas Dimethyl-o-nitranilin auch jodähnliche, aus Alkohol schön krystallisirende Tafeln des *Jodadditionsproductes* des *Dimethyl-o-nitranilinjodmethylats*, $C_6H_4NO_2N(CH_3)_3J_3$. Das Sulfat des Monomethyl-o-nitranilins ist im Gegensatz zu dem der Dimethylverbindung in absolutem Alkohol leicht löslich. Mit Formaldehyd entsteht in concentrirter salzsaurer Lösung ein nicht näher untersuchtes Condensationsproduct. — *Dimethyl-o-nitranilin*, $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$, entsteht beim Methyliren von o-Nitranilin neben Zersetzungsproducten oder bequemer aus den Rückständen, welche beim Umkrystallisiren des technischen m-Dinitrobenzols in der Mutterlauge bleiben, durch kurzes Erwärmen mit 33 proc. Dimethylaminlösung und Alkohol im Rohr auf dem Wasserbade. Rothgelbes Oel, das weder mit salpetriger Säure noch mit Alde-

hyden oder Diazoverbindungen reagirt. Sulfat, lange, farblose Nadeln, und Chlorhydrat sind in Wasser sehr leicht löslich und werden dadurch unter Gelbfärbung theilweise dissociirt. Das Platindoppelsalz bildet schwer lösliche, kurze, gelbe Nadeln. — *Alkylderivate des o-Cyananilins (o-Amidobenzonitrils).* o-Nitrobenzonitril, aus o-Nitranilin nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellt, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das *o-Amidobenzonitril* (Schmelzp. 50 bis 51°) von dem gleichzeitig in kleinen Mengen entstandenen *o-Amidobenzamid*, welch letzteres im Gegensatz zu dem ersteren in kaltem Benzol und Ligroin fast unlöslich ist, getrennt. Die *Acetylverbindung* des *o-Amidobenzonitrils*, $C_6H_4.NHCOCH_3.CN$, bildet aus heifsem Wasser farblose Nadeln vom Schmelzp. 132,5°. — *Monoäthyl-o-amidobenzonitril*, $C_6H_4.NHC_2H_5.CN$, aus o-Amidobenzonitril, Jodäthyl und etwas Alkohol durch Erhitzen im Rohr auf 140° erhalten, bildet lange, farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzp. 32°, die leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroin und fast unlöslich in Wasser sind. Die Base vereinigt sich mit Diazoverbindungen und bildet eine flüssige, bei 268 bis 275° unter schwacher Zersetzung siedende Acetylverbindung. — *Diäthyl-o-amidobenzonitril* ist flüssig, zersetzt sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck und siedet bei etwa 165 bis 175° unter 95 mm. Mit Diazoverbindungen und salpetriger Säure entsteht keine Reaction. — *Dimethyl-o-chloranilin*, Siedep. 206°, reagirt entgegen den Angaben in der Literatur (wenn es von der Monomethylverbindung befreit ist) weder mit Diazoverbindungen, noch mit salpetriger Säure. *Monomethyl-o-chloranilin* siedet bei 214°. — *Alkylderivate des o-m-Xylidins.* Beim Nitriren von m-Xylol entsteht neben viel Nitroxylol, ($\overset{[1]}{NO}_2$, $\overset{[2]}{CH}_3$, $\overset{[4]}{CH}_3$), eine kleine Menge des Isomeren mit der Stellung $\overset{[1]}{NO}_2$, $\overset{[2]}{CH}_3$, $\overset{[6]}{CH}_3$, das bei der Reduction das o-m-Xylidin liefert. Letzteres reichert sich in der Mutterlauge an, wenn man das technische Xylidin (aus m-Xylol) in sein Acetat überführt und die Hauptmenge der 1, 2, 4-Verbindung auskrystallisiren läfst. Zur Reindarstellung diente im Wesentlichen das Verfahren von E. Noelting und Pick[1]), das auf der schwierigen Acetylirung des o-m-Xylidins durch Eisessig, sowie auf der im Vergleich zu den Isomeren sehr viel schwierigeren Verseifbarkeit der durch Essigsäureanhydrid gebildeten Acetverbindung beruht. *Acet-o-m-Xylidin*, weifse Nadeln vom Schmelzp. 176°. *Benzoyl-o-m-Xylidin*,

[1]) Ber. 21, 3150; JB. f. 1888, S. 1110.

$C_6H_8(CH_3)_2NH.COC_6H_5$, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 164°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und Wasser. Mit Aldehyden bildet das o-m-Xylidin leicht Diphenylmethanderivate. Mit der berechneten Menge Formaldehyd und dem gleichen Gewicht concentrirter Salzsäure entsteht auf dem Wasserbade in kurzer Zeit *salzsaures Diamidodixylylmethan*, farblose, in Wasser lösliche Nädelchen, die an der Luft rosenroth werden. Das freie *Diamidodixylylmethan*, $CH_2[C_6H_2(CH_3)_2NH_2]_2$, bildet weifse, an der Luft violett werdende Nadeln vom Schmelzp. 126°, die in Wasser und Ligroin schwer und sonst leicht löslich sind. Bleisuperoxyd färbt die essigsaure Lösung violett, beim Erwärmen mit o-m-Xylidin entsteht ein stark blaustichiges *Hexamethylfuchsin*; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird eine *Diacetylverbindung*, $CH_2[C_6H_2(CH_3)_2NHCOCH_3]_2$, gebildet, die aus Eisessig bei 280° noch nicht schmelzende Blättchen bildet, welche in Alkohol, Aether und Xylol fast unlöslich sind und am Licht schnell rosenroth werden. Ebenso leicht wie mit Formaldehyd erfolgt die Vereinigung mit p-Nitrobenzaldehyd. Eine Mischung von o-m-Xylidinsulfat, p-Nitrobenzaldehyd und Chlorzink erstarrt nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zu gelben Krystallen des Chlorzinkdoppelsalzes des *p-Nitrodiamidophenyldixylylmethans*, $NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(CH_3)_2NH_2]_2$, welches aus Benzol-Ligroin in gelben Prismen vom Schmelzp. 136° krystallisirt und an der Luft oberflächlich grün wird. Die *Diacetylverbindung* bildet kleine, farblose Nadeln, die bei 260° unter Bräunung zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung entsteht ein fast rein blau gefärbter Farbstoff der *Malachitgrün*reihe. Wird Zinkstaub der Lösung zugesetzt, so wird die Nitrogruppe reducirt unter Bildung eines *Tetramethylfuchsins* (Farbenumschlag nach Rothviolett), worauf dann vollständige Entfärbung eintritt. Mit Diazoverbindungen bildet o-m-Xylidin leicht und glatt Azokörper. Die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes bildet mit etwas Natriumacetat und p-Nitrodiazobenzol dunkelrothe, krystallinische Flocken des salzsauren Salzes eines *Azofarbstoffs*, dessen freie Farbbase, $NO_2C_6H_4N{=}N.C_6H_2(CH_3)_2NH_2$, aus verdünntem Alkohol kleine, verfilzte, dunkelrothe Nädelchen vom Schmelzp. 174 bis 177° bildet. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbstichigrothe Lösung. — *Monomethyl-o-m-xylidin* konnte nach der von P. Hepp[1]) für das Monomethylanilin angegebenen

[1]) Ber. 10, 327.

Darstellungsmethode über die Acetverbindung nicht erhalten werden, da alle Versuche, das *Acetmethylxylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2NCH_3COCH_3$, (grofse Tafeln vom Schmelzp. 94 bis 95°) zu verseifen, ohne Erfolg waren. Jedoch führte die Einwirkung von Jodmethyl schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zu dem *Monomethyl-o-m-xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2NHCH_3$, das durch sein Nitrosamin gereinigt wurde. Es bildet ein farbloses, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Oel von charakteristischem Camphergeruch und dem Siedep. 206 bis 207°. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, das Platindoppelsalz, $[C_6H_3(CH_3)_2NHCH_3HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt wasserfrei in schönen gelben Nadeln. Das *Benzoylmethylxylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2NCH_3COC_6H_5$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 127°. Das *Monomethyl-o-m-xylidin* reagirt weder mit Aldehyden, noch mit Diazoverbindungen. Es verhält sich also in dieser Richtung das di-o-substituirte Monomethylanilin bereits wie ein mono-o-substiutirtes Dimethylanilin. — *Dimethyl-o-m-xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$, entsteht aus o-m-Xylidin beim fünfstündigen Erhitzen mit einem Ueberschufs von Jodmethyl (etwa $2^1/_2$ Mol.) und concentrirter Natronlauge im Rohr bei 130°. Etwas Monomethylxylidin wird durch Nitrit als Nitrosamin entfernt. Das Dimethylxylidin siedet bei 195 bis 196°, hat campherartigen Geruch und reagirt weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden und Diazoverbindungen. Das Platindoppelsalz, $[C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt wasserfrei in gelben Nadeln. — *Monoäthyl-o-m-xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2NHC_2H_5$, entsteht schwieriger als die Methylverbindung, ist aber in seinen Eigenschaften dieser durchaus analog. Es ist ein farbloses, campherartig riechendes Oel vom Siedep. 217 bis 218°. Das Platindoppelsalz, $[C_6H_3(CH_3)_2NHC_2H_5HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt wasserfrei in schönen, ausgebildeten Prismen. — *Diäthyl-o-m-xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$, farbloses, campherartig riechendes Oel vom Siedep. 220 bis 221°, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und indifferent gegen salpetrige Säure, Aldehyde und Diazoverbindungen. Das Platindoppelsalz, $[C_6H_3(CH_3)_2N(C_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet kleine, gelbe Nadeln, das Chromat schwer lösliche, hellgelbe, quadratische Prismen, die sich beim Trocknen unter Braunfärbung zersetzen. *Frw.*

W. Marckwald und Alb. Frhr. v. Droste-Huelshoff. Die Darstellung secundärer Amine aus Sulfamiden[1]). — O. Hinsberg[2]) hat, von primär substituirten Sulfamiden der aromatischen Reihe ausgehend, durch Einwirkung der äquimolekularen Menge Alkali

---

[1]) Ber. 31, 3261—3266. — [2]) Ann. Chem. 265, 178; JB. f. 1895, S. 1597.

und eines Halogenalkyls glatt bisubstituirte Sulfamide dargestellt, welche dann durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° in die Base und die Sulfosäure bezw. deren weitere Zersetzungsproducte gespalten wurden. W. Marckwald[1]) ist es gelungen, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzolsulfamid bei Gegenwart von Alkali Dibenzolsulfopiperazid glatt herzustellen und so Piperazin technisch zu gewinnen. Bei der allgemeinen Anwendung der Reaction zeigte sich nun, daſs neben dem Amid der primären auch das der secundären Base entsteht, wobei ein Theil des Sulfamids gänzlich unsubstituirt bleiben muſs. Dagegen lassen sich die Amide der secundären Basen glatt gewinnen, wenn man auf die Sulfamide 2 Aequ. Natriumhydroxyd und Halogenalkyl in wässerig-alkoholischer Lösung einwirken läſst. Ist das Halogenalkyl sehr alkaliempfindlich, so nimmt man zunächst nur so viel Alkali, als zur Salzbildung für das Sulfamid eben ausreicht, und fügt den Rest nach Eintritt der Neutralität in Zwischenräumen zu. Die Alkalisalze der Sulfamide reagiren stark alkalisch und sind sehr lose Verbindungen, so daſs man selbst aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden, wässerigen Lösung die Sulfamide mit Aether ausziehen kann. Um aus den disubstituirten Sulfamiden die secundären Amine abzuspalten, erhitzt man statt mit Salzsäure vortheilhafter mit Chlorsulfonsäure zwei bis drei Stunden lang auf 130 bis 150° im offenen Gefäſs, wobei das Sulfochlorid entsteht neben einem nicht krystallisirenden dunkeln Syrup, vermuthlich der dialkylirten Amidoschwefelsäure, welche beim Kochen mit Alkali die secundäre Base abscheidet. — Aus Aethylenbromid und Benzolsulfamid entsteht bei Gegenwart von Alkali zunächst das *Dibenzolsulfoäthylendiamid*, $C_6H_5SO_2NHCH_2CH_2NHSO_2C_6H_5$, und aus diesem durch weitere Einwirkung von Aethylenbromid und Alkali das *Dibenzolsulfopiperazid*, $C_6H_5SO_2N=(CH_2CH_2)_2=NSO_2C_6H_5$, mikroskopische Kryställchen aus siedendem Eisessig vom Schmelzp. 282 bis 283°, die in fast allen Lösungsmitteln äuſserst schwer löslich sind. — *p-Toluolsulfodiäthylamid*, $CH_3C_6H_4SO_2N(C_2H_5)_2$, entstand aus p-Toluolsulfamid, Bromäthyl, Alkohol und Natronlauge nur beim Erhitzen im verschlossenen Gefäſs. Groſse, durchsichtige Krystalle aus Ligroin vom Schmelzp. 60°, in allen Lösungsmitteln auſser Wasser und Ligroin sehr leicht löslich. — Während bei der Einwirkung des Aethylenbromids auf Sulfamide Aethyleniminderivate von der Form $RSO_2.N\langle{CH_2 \atop CH_2}$

[1]) D. R.-P. Nr. 70055 u. 70056.

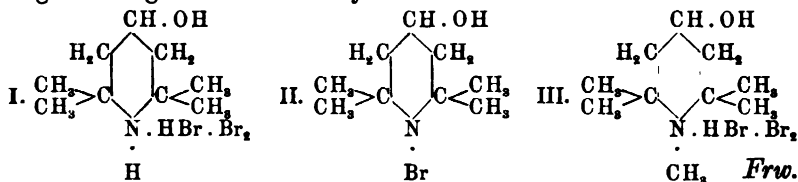
nicht erhalten wurden, entstand bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf p-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Alkali, hauptsächlich unter Bildung eines Vierringes, *p-Toluolsulfotrimethylenimid*, $C_7H_7SO_2N{=}(CH_2)_2{=}CH_2$, lange, prächtige Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 120°. In Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin und Wasser wenig löslich. Neben dieser Verbindung entstand aber auch unter Bildung eines Achtringes das *Di-p-toluolsulfobistrimethylendiimid*, $C_7H_7SO_2N{=}(CH_2)_6{=}NSO_2C_7H_7$, grofse, silberglänzende Blättchen aus absolutem Alkohol vom Schmelzp. 215°; in allen Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer löslich. Aus dem p-Toluolsulfotrimethylenimid liefs sich Trimethylenimin nicht gewinnen. Dagegen läfst sich der Trimethyleniminring durch Säuren aufspalten, so dafs unter der Einwirkung von Salzsäure *γ-Chlorpropylamin*, bei Anwendung von Schwefelsäure *γ-Oxypropylamin* entsteht. Dagegen gelang es, das *Trimethylenimin* durch nascirenden Wasserstoff aus dem p-Toluolsulfotrimethylenimid abzuspalten, worüber von Howard berichtet werden wird. *Frw.*

A. Samtleben. Zur Kenntnifs einiger Perhaloide[1]). — Verfasser hat das Verhalten der Halogene gegen tertiäre Amine der Benzolreihe, sowie gegen einige cyklische Acetonbasen näher untersucht und Folgendes gefunden: Während die freien Basen des Pyridins und Chinolins direct ein Molekül des Halogens addiren, reagiren Brom, Jod und Chlorjod auf freie, tertiäre Amine der Benzolreihe sofort unter Bildung von Substitutionsproducten, wobei das Halogen in die p-Stellung zum Stickstoff tritt. Die Chlor-, Brom- oder Jodhydrate der Basen liefern dagegen gut krystallisirende und im Allgemeinen gefärbte Additionsproducte, die meist eine geringe Beständigkeit zeigen, durch Wasser zersetzt werden und durch Natronlauge in der Weise umgelagert werden, dafs das Halogen in den Kern, und zwar in p-Stellung, zur Amidogruppe wandert. Ist die p-Stellung besetzt, so erfolgt Abspaltung der Halogene unter Rückbildung des Amins, oder es tritt Verharzung ein. Die Fähigkeit, Halogene zu addiren, bleibt den tertiären Aminen auch in ihren Verbindungen mit anderen Körpern erhalten. So geben Methylenblau, Krystallviolett und Rhodamin gut unterschiedene Additionsproducte. — Aufserdem untersuchte Verfasser die Einwirkung von Brom auf die Bromhydrate des Triacetonalkamins und des N-Methyltriacetonalkamins. — *Salzsaures Dimethylanilinchlorjodid*, $C_6H_5 . N(CH_3)_2HCl . ClJ$, fällt beim Zusatz der berechneten Menge Chlorjodsalzsäure zu der stark

[1]) Ber. 31, 1141—1148.

salzsauren Lösung von Dimethylanilin bei 0° aus. Gelber, krystallinischer Niederschlag, aus verdünnter Salzsäure Nadeln vom Schmelzp. 77°. Verliert an der Luft Jod und verschmiert bei längerem Liegen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Er lagert sich mit Wasser oder wässerigem Ammoniak in *Joddimethylanilin*, Schmelzp. 79°, um. Das Platindoppelsalz der letzteren Base entsteht beim Zusammengiefsen der alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Dimethylanilinchlorjodid. — Das Chlorjodadditionsproduct des Diäthylanilins ist ein Oel, das nicht zu reinigen ist und bei der Behandlung mit wässerigem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge *p-Joddiäthylanilin* liefert; lange, farblose Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 32°. — *Salzsaures p-Bromdimethylanilinchlorjodid*, $C_6H_4BrN(CH_3)_2HCl.ClJ$, entsteht wie das salzsaure Dimethylanilinchlorjodid und bildet citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 113°. — *Salzsaures Tetramethyldiamidobenzophenonchlorjodid*, $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2HCl.ClJ]_2$. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 76°. Schweflige Säure spaltet Chlorjod ab unter Rückbildung des Ketons, Alkalien bewirken Verharzung. Pikrinsäure fällt aus der alkoholischen Lösung granatrothe Nadeln des *Pikrats* vom Schmelzp. 153 bis 154°. — *Salzsaures Nitrosodimethylanilinchlorjodid*, $[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2.HCl]_2ClJ$, goldgelbe, mikroskopisch kleine Nadeln, die sich bei 164° zersetzen, in Alkohol schwer löslich. Entsteht auch aus der salzsauren, alkoholischen Lösung des salzsauren Dimethylanilinchlorjodids beim Zusatz von Natriumnitrit. *Perbromdiäthylanilinbromhydrat*, $C_6H_5.N(C_2H_5)_2HBr.Br_2$, entsteht bei raschem Zusatz von Brom zu stark abgekühltem Diäthylanilinbromhydrat. Aus Chloroform granatrothe Prismen vom Schmelzp. 81°. Beim Liegen an der Luft, beim Behandeln mit schwefliger Säure und Alkalien, sowie beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Aceton und verdünnter Bromwasserstoffsäure tritt Umlagerung in das Bromhydrat des bei 33° schmelzenden *p-Bromdiäthylanilins* ein. — *Perjod-o-diäthyltoluidinjodhydrat*, $C_6H_4(CH_3).N(C_2H_5)_2HJ.J_2$, bildet sich aus halogenwasserstoffsaurer oder schwefelsaurer Lösung von o-Diäthyltoluidin mit Jod in Jodkaliumlösung als stahlblauer, krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol in schwarzbraunen Prismen vom Schmelzp. 100° krystallisirt. Das Perjodid verliert beim Erhitzen mit Wasser etwas Jod und geht mit heifsen Alkalien und Ammoniak in das Amin über. — *Perjod-p-Bromdimethylanilinjodhydrat*, $C_6H_4Br.N(CH_3)_2HJ.J_2$, entsteht wie der vorige Körper als braunrother Niederschlag, der aus Alkohol in rhombischen, metallisch glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 124 bis 125° krystallisirt. Bisulfit,

Alkalien und Ammoniak spalten alles Jod ab. — Wirkt 1 Mol. Chlorjod in salzsaurer Lösung auf 1 Mol. Trimethylphenylammoniumjodid in wässeriger Lösung, so entstehen nach einander zwei Körper. Zuerst wird das Chlor des Chlorjods gegen das Jod des Trimethylphenylammoniumjodids ausgetauscht unter Bildung eines Perjodids: $2\,C_6H_5.N(CH_3)_3J + ClJ = C_6H_5.N(CH_3)_3Cl + C_6H_5.N(CH_3)_3J.J_2$. Dieses *Trimethylphenylammoniumperjodid*, $C_6H_5.N(CH_3)_3J.J_2$, ein dunkelbrauner Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen, kupferglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 116°. Bei weiterem Zusatz von Chlorjod fällt dann ein zweiter Körper in gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln aus, der nach der Gleichung: $C_6H_5.N(CH_3)_3Cl + ClJ = C_6H_5.N(CH_3)_3Cl.ClJ$ gebildet wird. Dieses *Trimethylphenylammoniumdichlorjodid* krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, gelben, an der Luft unveränderlichen Nadeln vom Schmelzp. 118°. Beim Kochen mit Wasser wird Jod abgespalten. Verdünnte Natronlauge bildet unter Abspaltung von Chlor Trimethylphenylammoniumjodid zurück; beim Verreiben mit wässerigem Ammoniak entsteht ein schwarzer, jodhaltiger Körper, der getrocknet ungemein leicht explodirt. Es scheint, dafs durch Austausch von Ammoniak gegen Chlor ein Derivat des Jodstickstoffs entstanden ist. — *Perbromtriacetonalkaminbromhydrat* (Formel I). Etwas löslich in Chloroform, aus dem es in kleinen orangerothen Nadeln krystallisirt. Es zersetzt sich bei 160°. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und Bromwasserstoff, sowie beim Kochen mit Wasser wird das addirte Brom abgegeben. Der frisch gefällte Körper liefert mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung das *N-Bromtriacetonalkamin* (Formel II). Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton und krystallisirt aus heifsem Ligroin in langen, mattgelben Nadeln vom Schmelzp. 101°. Aus Jodkaliumlösung scheidet die Verbindung Jod ab. Durch verdünnte Säuren verliert sie ihr Chlor. *Perbrom-N-methyltriacetonalkaminbromhydrat* (Formel III) ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform und bildet kleine Nadeln vom Schmelzp. 145°. Mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung entsteht ein bromhaltiger Körper vom Schmelzp. 67,5°, der aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirt.



Frw.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von substantiven schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen aus Amidosulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 97541][1]. — Man erhitzt Amidosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe mit Schwefel und Schwefelalkalien, wodurch man dunkelbraune, oliv- bis grauschwarze und reinschwarze substantive *Farbstoffe* erhält, welche die Baumwollfaser im kalten oder kochenden Bade anfärben. *Sd.*

P. Cazeneuve und Moreau. Einwirkung der Schwefelsäure auf einige aromatische symmetrische Harnstoffe; Bildung gepaarter Sulfosäuren[2]. — Diphenylharnstoff giebt, mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 110° erhitzt, zunächst die Verbindung $SO_3H.C_6H_4.NH.COOH$(p), die bei höherer Temperatur in *p-Sulfanilsäure* übergeht. Aus Di-p-kresylharnstoff entstehen (bei etwa 160°) ohne Zwischenstufe *p-Amido-o-kresylsulfosäure* und *p-Amido-m-kresylsulfosäure*; Di-o-kresylharnstoff liefert *o-Amido-m-kresylsulfosäure*; Di-m-xylylharnstoff giebt *Amidoxylylsulfosäure*, [C_6H_2–CH_3(1)–CH_3(3)–NH_2(4)–SO_3H(6)], die sich in Wasser jedoch schwerer löste, als Jacobsen und Ledderboge beschrieben haben. Dipseudocumylharnstoff giebt nicht die entsprechende Säure, sondern Pseudocumidinsulfat. Die entsprechende Amidoxylylsulfosäure (1, 2, 4, 6) und Säuren aus Orthoxylidin v und Paraxylidin werden noch untersucht. *Kw.*

Joh. Pinnow. Nitrirungen mit salpetriger Säure[3]. — Die Nitrirung p-substituirter Dialkylaniline mittelst salpetriger Säure erfolgt in o-Stellung. Im Widerspruch damit giebt Ed. Koch[4] an, daſs p-Chlordimethylanilin mit salpetriger Säure m-Nitro-p-chlordimethylanilin liefere, da das Reactionsproduct ausgeprägt die Reactionen der m-Diamine zeige. Das *Nitro-p-chlordimethylanilin* wurde nach der Angabe von Koch durch Einwirkung von Natriumnitrit auf p-Chlordimethylanilin in salzsaurer Lösung dargestellt. Besser ist die Ausbeute in schwefelsaurer Lösung. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Methylalkohol schmolz der Körper bei 57 bis 57,5°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei nicht zu hoher Temperatur wird *p-Chlor-o-amidodimethylanilin* als farblose Flüssigkeit vom Siedep. 266,5 bis 267,5 bei 751 mm Druck erhalten. Die Base färbt sich langsam dunkler unter Oxydation; Eisenchlorid färbt braun, dann braunviolett und schlieſslich kirschroth. Mit Natriumnitrit entsteht ein gelbbrauner Azofarbstoff. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in hellgelben,

[1] Patentbl. 19, 480. — [2] Bull. soc. chim. [3] 19, 21—25. — [3] Ber. 31, 2982—2987. — [4] Ber. 20, 2459; JB. f. 1887, S. 899.

langen, sechseckigen Blättchen vom Schmelzp. 190 bis 191°, die leicht in heifsem Aceton, Eisessig, Essigester, weniger leicht in heifsem und schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Durch zweistündiges Erhitzen der Base mit der zweieinhalbfachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr auf 145 bis 160° entsteht *N-α-Dimethyl-2-chlorbenzimidazol.* Kleine, dicke, weifse Prismen aus Schwefelkohlenstoff vom Schmelzp. 130 bis 131°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Essigester, heifsem Aether und Benzol, mäfsig in heifsem, schwer löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff. Zeigt süfslichen Geruch der Benzimidazole. Das Chlorhydrat krystallisirt in feinen Nadeln, das Quecksilberdoppelsalz in langen Nadeln vom Schmelzp. 277 bis 278°. Aus der über 270° siedenden Fraction des Reductionsproductes des o-Nitro-p-chlordimethylanilins wurde in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid das *N-Methyl-2-chlorbenzimidazolchlorhydratquecksilberchlorid* erhalten. Nadeln vom Schmelzp. 243 bis 244° aus 10proc. Salzsäure. Wie früher in ähnlichen Fällen ist also auch hier bei der Reduction eines o-Nitrodimethylanilinderivates ein Benzimidazol erhalten worden. — Bei Versuchen, das p-Chlordimethylanilin in verdünnt schwefelsaurer Lösung mit verdünnter Salpetersäure zu nitriren, wurde nur etwas *o-Nitro-p-chlordimethylanilin*, dagegen hauptsächlich *Dinitro-p-chlordimethylanilin* erhalten, in welchem vermuthlich die beiden Nitrogruppen der Dimethylamidogruppe benachbart sind. Gelbrothe, schräg abgeschnittene, häufig an einander gelagerte Prismen vom Schmelzp. 111 bis 112°, die leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, heifsem Eisessig und Essigester, mäfsig in Aether und heifsem Alkohol löslich und in Salzsäure unlöslich sind. *m-Nitro-p-chlordimethylanilin* wurde hergestellt aus p-Chlordimethylanilin, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch Nitriren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 unter Kühlung mit Eis und Kochsalz. Feine, lange, hochgelbe Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzp. 81,5 bis 82,5°. Mäfsig löslich in kalten Alkoholen und Ligroin, sonst leicht löslich. — Den Nitrirungen p-substituirter Dialkylaniline mit salpetriger Säure ist auch die Umlagerung des *p-Tolylmethylnitrosamins* in *m-Nitro-p-methyltoluidin* an die Seite zu stellen. Salpetrige Säure scheint dann nicht nitrirend zu wirken, wenn die eine o-Stellung zur Dimethylamidogruppe besetzt ist. *Frw.*

R. Stoermer. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäre aromatische Amine [1]). — Aus den secundären aroma-

[1]) Ber. 31, 2523—2541.

tischen Aminen entstehen bei längerer Einwirkung von Salpetrigsäuregas Nitro- oder sogar Dinitroverbindungen. Einkernige, heterocyklische, secundäre Amine, wie das Piperidin, liefern keine Nitroverbindungen, die mehrkernigen nur, wenn sie einen Benzolkern enthalten und ausgesprochene Basen sind, also den stickstoffhaltigen Ring vollständig hydrirt enthalten. Diese Amine geben nach wenigen Minuten gut krystallisirende Nitronitrosoverbindungen, während secundäre Basen der Benzolreihe dazu oft erst einer stundenlangen Behandlung mit salpetriger Säure bedürfen. Die Wirkung der salpetrigen Säure ist auf die Gegenwart von N_2O_4 zurückzuführen. Die besten Ausbeuten entstanden, wenn in wässeriger oder alkoholischer Lösung gearbeitet wurde. Bei der Verwendung von Aether als Lösungsmittel entstehen Nebenreactionen (Bildung von Oxalsäure aus dem Aether). — Die Nitrogruppe tritt bei den secundären Aminen im Allgemeinen in die p-Stellung, und wenn diese besetzt ist, in die o-Stellung zum Stickstoff; bei den heterocyklischen basischen Ringsystemen entstehen vielfach Isomere neben einander. — Die Abspaltung der Nitrosogruppe gelang fast immer durch rauchende Salzsäure; bei einzelnen in der o-Stellung zum Stickstoff nitrirten, ringförmigen Basen wurde die Nitrosogruppe schon beim Kochen mit Alkohol glatt abgelöst. Steht eine Nitrogruppe oder ein Chloratom in p-Stellung, so kann die Abspaltung der Nitrosogruppe in der Weise durch verdünnte Salpetersäure bewirkt werden, dafs die Nitrosogruppe zu einer Nitrogruppe oxydirt und gleichzeitig in die o-Stellung umgelagert wird. — *Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf secundäre Amine der Benzolreihe.* (Gemeinsam mit Paul Hoffmann.) Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine stark gekühlte, wässerige Aufschwemmung oder alkoholische Lösung von Monomethylanilin entsteht *p-Nitronitrosomethylanilin*, $NO_2.C_6H_4.N.(NO).CH_3$. Aus Alkohol lange, gelbliche Nadeln, aus Eisessig prachtvolle Rhomboëder. Schmelzp. (corr.) 100 bis 101°. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht *p-Nitromethylanilin* (Schmelzp. 152°), mit überschüssiger Salpetersäure bildet sich *o-p-Dinitromethylanilin.* Aus heifsem Eisessig kanariengelbe Nadeln, mit blauem Oberflächenschimmer [Schmelzp. (corr.) 176 bis 177°]. — Wird Nitromethylanilin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr 14 Stunden lang auf 175° erhitzt, so erhält man *Acetyl-p-nitromethylanilin*, $NO_2.C_6H_4.N.(CH_3).CO.CH_3$, aus Alkohol graues, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 152 bis 153°. Durch gasförmige, salpetrige Säure wird die Acetylgruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt. Siedende 14proc. Salpetersäure spaltet

aus dem *p-Nitronitrosoanilin* die Acetylgruppe ab, ohne nitrirend zu wirken. Ueberhaupt konnte eine Oxydation der Nitrosogruppe nicht erzielt werden. Verdünnte alkoholische Salzsäure spaltet beim Kochen, concentrirte alkoholische Salzsäure auch bei vierwöchigem Stehen die Nitrosogruppe ab. Kochende verdünnte und kalte concentrirte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung. — *o-p-Dinitronitrosomethylanilin*, $NO_2 . C_6H_3 . (NO_2)N . (NO)CH_3$, entsteht aus o-p-Dinitromethylanilin in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure. Flache, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 86°. Die Nitrosogruppe wird durch alkoholische Salzsäure, verdünnte Salpetersäure und heifsen Eisessig leicht abgespalten. — *p-Nitronitrosoäthylanilin*, $NO_2 . C_6H_4 . N . (NO) . C_2H_5$, wird wie die entsprechende Methylverbindung erhalten. Bildet aus heifsem Alkohol lange, strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird daraus *o-p-Dinitroäthylanilin* (blafsgelbe Kryställchen vom Schmelzp. 113 bis 114°) erhalten. Dieses liefert in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure das *o-p-Dinitronitrosoäthylanilin*, goldgelbe Krystallblättchen vom Schmelzp. 51,5 bis 52,5°. — Die methylirten Chloraniline wurden durch Behandeln der primären Amine mit Jodmethyl und Reinigung über die Nitrosamine erhalten. *Methyl-o-chloranilin*, schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 215 bis 216° (corr.) bei 764 mm, spec. Gew. bei 11,5° = 1,1735. Die Nitrosoverbindung ist flüssig und hat bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,266. *Methyl-m-chloranilin*, Siedep. (corr.) 234,5 bis 235,5° bei 764 mm, specifisches Gewicht bei 11,5° = 1,174. Neben diesem Körper entstehen *m-Chlorbenzol-azo-o-chlor-p-dimethylanilin*, orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 84 bis 85° und eine andere, in dunkelrothen Säulen krystallisirende Verbindung vom Schmelzp. 92 bis 93°. Die Nitrosoverbindung des Methyl-m-chloranilins krystallisirt in bräunlichen Blättchen vom Schmelzp. 34 bis 35°. *Aethyl-m-chloranilin*, bräunliche Flüssigkeit vom Siedep. (corr.) 243 bis 244° bei 760 mm, specifisches Gewicht bei 19° = 1,120. Die ölige Nitrosoverbindung hat ein specifisches Gewicht von 1,227 bei 20°. *Methyl-p-chloranilin*, ölig, Siedep. 239 bis 240° bei 764 mm, specifisches Gewicht bei 11,5° = 1,169. Die Nitrosoverbindung krystallisirt in langen Säulen vom Schmelzp. 51°. — *Methyl-m-chlor-o-toluidin*, anfangs farblose, später grünliche Flüssigkeit vom Siedep. 248,5 bis 249,5° bei 760 mm, specifisches Gewicht bei 19° = 1,138. Das ölige Nitrosamin hat ein specifisches Gewicht von 1,226 bei 20°. — *p-Nitronitrosomethyl-o-chloranilin*, aus Methyl-o-chloranilin in alkoholischer Lösung und

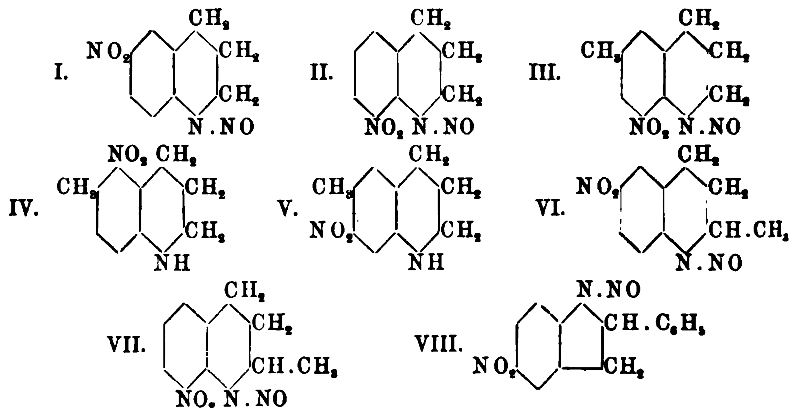
salpetriger Säure unter Eiskühlung erhalten, bildet flache, weifsgelbe Nadeln vom Schmelzp. 94,5 bis 95,5°. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht *p-Nitromethyl-o-chloranilin*, kleine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 117°. — *Nitronitrosomethyl-m-chloranilin*, aus Alkohol prachtvolle, schwach bräunliche Säulen vom Schmelzp. 67,5 bis 68,5°. Mit rauchender Salzsäure entsteht die Nitroverbindung, kanariengelbe Nädelchen vom Schmelzp. 106 bis 107°. — *Nitronitrosoäthyl-m-chloranilin*, aus heifsem Alkohol kleine, mattgelbe Nadeln vom Schmelzp. 72,5 bis 73,5°. Die Nitroverbindung bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 75,5 bis 76,5°. *Nitronitrosomethyl-m-chlor-o-toluidin*, aus Alkohol grofse, dicke, weifsgelbe Blätter vom Schmelzp. 80,5 bis 81,5°. Die zugehörige Nitroverbindung bildet aus Alkohol feine, lebhaft gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 185 bis 186°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde ein in bräunlichen Nadeln krystallisirendes Diamin vom Schmelzp. 85° erhalten. — Bei 14stündigem Einleiten von salpetriger Säure in die eiskalte alkoholische Lösung von p-Chlormethylanilin bildet sich in der Hauptmenge *o-o-Dinitronitrosomethyl-p-chloranilin*, mattgelb-weifse, flache Nadeln vom Schmelzp. 99 bis 99,5°; daneben entsteht in geringer Menge eine in glänzenden, rothbraunen, sehr spitzen Pyramiden krystallisirende Verbindung vom Schmelzp. 109 bis 110°, die wahrscheinlich mit dem von Bamberger und Stingelin dargestellten *o-Nitromethyl-p-chloranilin* identisch ist. Aus der Nitrosoverbindung wird durch concentrirte Salzsäure das *o-o-Dinitromethyl-p-chloranilin* (schöne, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 100 bis 100,5°) gebildet. — Aus Methyl-o-toluidin entsteht mit salpetriger Säure das *Dinitronitrosomethyl-o-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1N^2(NO)(CH_3)(NO_2)^3(NO_2)^5$, glänzende, gelbliche Rhomboëder vom Schmelzp. 94 bis 95°. Durch Abspaltung der Nitrosogruppe wurde das von Bamberger und Seitz bereits dargestellte *m-m-Dinitromethyl-o-toluidin* in leuchtend gelben, bei 126,5 bis 127,5° schmelzenden Blättchen erhalten. — Auf ähnliche Weise wurde erhalten: *Nitronitrosomethyl-m-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)^1N^3(NO)(CH_3)(NO_2)^6$, allmählich erstarrendes Oel; lange, sehr breite Krystallblätter von schwach gelblicher Farbe; Schmelzp. 73 bis 74°. Beim Abspalten der Nitrosogruppe entsteht eine in derben, gelbbraunen Blättern krystallisirende Nitroverbindung mit schönen, blauen Oberflächenfarben und einem Schmelzpunkt bei 92 bis 93°. — Das *m-m-Dinitronitrosomethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1N^4(NO)(CH_3)(NO_2)^3(NO_2)^5$, Schmelzp. 125°, aus Methyl-p-toluidin bei sechsstündiger Einwirkung von salpetriger Säure erhalten, und die zugehörige Nitroverbindung (gelbrothe Krystalle vom Schmelzp.

129 bis 130°) sind bereits von Gattermann[1]) beschrieben worden. — Mit Diphenylamin liefert salpetrige Säure verschiedene Verbindungen bei verschiedenen Bedingungen. In alkoholischer Lösung entsteht nach 20 Minuten *p-Nitronitrosodiphenylamin*, $C_6H_5N^1(NO)C_6H_4(NO_2)^4$, fast weifse Krystalle vom Schmelzp. 133 bis 134°, welchen Körper Witt[2]) nur vermittelst Amylnitrit und Salpetersäure rein darstellen konnte. Bei dreistündiger Einwirkung entsteht eine orangefarbene, krystallinische Masse vom Schmelzp. 156 bis 170°, die vielleicht mit dem von Meldola[3]) aus Diphenylamin in Eisessig mit salpetriger Säure erhaltenen Körper identisch ist. In Chloroformlösung entsteht *symm. p-Dinitrodiphenylamin*, $NO_2C_6H_4NHC_6H_4NO_2$ (Schmelzp. 214 bis 214,5°), gelbe Nadeln mit blauem Reflex, und daneben wahrscheinlich etwas *unsymm. o-p-Dinitrodiphenylamin*, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 156 bis 157°. Aufserdem wurde noch *Trinitrodiphenylamin*, Schmelzp. 170 bis 173°, isolirt. Das p-Nitronitrosodiphenylamin entsteht auch aus Nitrosodiphenylamin, in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst, und einigen Tropfen reinen Stickstofftetroxyds. Durch verdünnte Salpetersäure, sowie durch salpetrige Säure wird aus dem Nitrosokörper p-Dinitrodiphenylamin gebildet. — *Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf heterocyklische secundäre Basen.* (Gemeinsam mit Kurt Dragendorff.) Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *Tetrahydrochinolin*, das mit der doppelten Menge Wasser oder besser dem zweieinhalbfachen Volumen Alkohol versetzt ist, entstand ein dem von L. Hoffmann und Königs[4]) beschriebenen durchaus ähnliches Product, welches bei 137 bis 138° schmolz und durch Alkohol in die beiden *Nitronitrosotetrahydrochinoline* zerlegt werden konnte. Das *p-Nitronitrosotetrahydrochinolin* (I) krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°. Das *o-Nitronitrosotetrahydrochinolin* (II) bildet rothbraune Nadeln vom Schmelzp. 99 bis 100°. Das Gemisch der Nitronitrosoverbindungen entsteht auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder auch von reinem Stickstofftetroxyd auf eine absolut ätherische Lösung von Tetrahydrochinolin, sowie beim Einleiten der gasförmigen Säure in eine wässerige Aufschwemmung von reinem Nitrosamin. Rauchende Salzsäure wandelt die beiden Nitronitrosoverbindungen in die entsprechenden Nitroverbindungen um. *p-Nitrotetrahydrochinolin* bildet dunkelgelbe Nadeln mit bläulich-metallischem Reflex vom Schmelzp. 163 bis 164°, *o-Nitrotetrahydrochinolin*

---

[1]) Ber. **18**, 1487; JB. f. 1885, S. 885. — [2]) Ber. **11**, 756; JB. f. 1878, S. 458. — [3]) Ber. **11**, 351; JB. f. 1878, S. 474. — [4]) Ber. **16**, 730; JB. f. 1883, S. 1320.

leuchtend rothe Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 83°. Die o-Nitronitrosoverbindung liefert, im Rohr mit Alkohol bei 100° erhitzt, nach 12 bis 15 Stunden die Nitroverbindung vom Schmelzp. 82 bis 83°, die p-Nitronitrosoverbindung aber erst nach 24 Stunden bei 130° die entsprechende Nitroverbindung. — Aus der alkoholischen Lösung von *Tetrahydro-p-toluchinolin* fällt salpetrige Säure *o-Nitronitrosotetrahydro-p-toluchinolin* (III) aus. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 122°. Aus der Mutterlauge wurden die zugehörige Nitroverbindung, das *o-Nitrotetrahydro-p-toluchinolin*, derbe, dunkelrothe, rechteckige Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe (Schmelzp. 103 bis 105°) und eine isomere Nitroverbindung, mattgelbe, federartig zusammengesetzte Nadeln (Schmelzp. 67°), erhalten. Der letzteren Verbindung kommt die Formel IV oder V zu. Das o-Nitronitrosotetrahydro-p-toluchinolin geht schon beim Kochen mit Alkohol in die zugehörige Nitroverbindung über. — Aus *Tetrahydro-o-toluchinolin* entstand mit salpetriger Säure nur das *p-Nitronitrosotetrahydro-o-toluchinolin*, kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 100 bis 102°. Durch concentrirte Salzsäure entsteht der zugehörige Nitrokörper, das *p-Nitrotetrahydro-o-toluchinolin*, dunkelgelbe Krystalle mit schwach bläulichem, metallischem Glanz vom Schmelzp. 142°. — Aus *Tetrahydrochinaldin* entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung nach 20 Minuten *p-Nitronitrosotetrahydrochinaldin* (VI), citronengelbe, bei 152 bis 153° schmelzende Krystalle, neben etwas *o-Nitronitrosotetrahydrochinaldin* (VII), etwas dunklere, bei 105 bis 107° schmelzende Krystalle. Erstere Verbindung lieferte beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure *p-Nitrotetrahydrochinaldin*, braunrothe, prachtvoll metallisch glänzende Krystalle vom Schmelzp. 130 bis 132°.

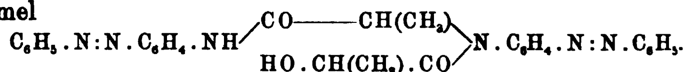


Hydromethylketol vom Siedep. 227 bis 228° liefert mit salpetriger Säure *p-Nitronitrosohydromethylketol*, gelbe, bei 135° schmelzende Krystalle neben *o-Nitronitrosohydromethylketol*, dunkelgelbe Krystalle vom Schmelzp. 108°. Erstere Verbindung gab den zugehörigen Nitrokörper vom Schmelzp. 82°, braune, metallisch glänzende Nadeln. — *Hydrophenylindol* vom Schmelzp. 46° bildete mit salpetriger Säure *p-Nitronitrosohydrophenylindol* (VIII), hellgelbe, blitzende Krystalle vom Schmelzp. 160°. Ein Isomeres wurde nicht aufgefunden, ebenso wenig wurde die zugehörige Nitroverbindung erhalten, da mit rauchender oder alkoholischer Salzsäure der Körper stets verschmierte. *Frw.*

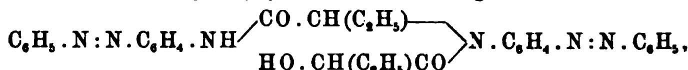
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXX. *Carbazol*, *Amidoazobenzol* und *Acetanilid* [1]). — Die Verkettungen der Basen mit Bromfettsäureestern konnten nicht näher verfolgt werden. Es wurde nur festgestellt, dafs die drei Basen in Bezug auf ihre Verseifungsfähigkeit sich in obiger Reihenfolge ordnen. Sehr gut vergleichbar waren dagegen die Umsetzungen des Carbazols mit den α-Fettsäurebromiden. *Brompropionylcarbazol*, $(C_6H_4)_2N.CO.CH(CH_3)Br$, entsteht bei fünfstündigem Kochen von Carbazol mit α-Brompropionsäurebromid in Benzollösung. Schmelzp. 125° aus heifsem Ligroin und aus Aether. Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin. *α-Brombutyrylcarbazol*, $(C_6H_4)_2N.CO.CH(C_2H_5)Br$, Schmelzp. 110°, bildet sich in gleicher Weise. *α-Bromisovalerylcarbazol*, $(C_6H_4)_2N.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$, farblose, glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 130° mit den gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorhergehenden. Die Umsetzung der Säurebromide mit p-Amidoazobenzol erfolgt beim Zusammengiefsen der benzolischen Lösungen. Dabei entsteht *p-Amidoazobenzolbromhydrat*, $C_6H_5N_2.C_6H_4.NH_3Br$, schwarzviolette, glänzende Kryställchen vom Schmelzp. 206 bis 207°, in Aether, Alkohol und Benzol selbst in der Hitze schwer löslich. *α-Brompropionylamidoazobenzol*, $C_6H_5N:N.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH_3$, haarfeine, rothgelbe Krystalle vom Schmelzp. 185° aus verdünntem Alkohol. Schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser, in verdünnten Mineralsäuren und Basen, in kaltem Alkohol, Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, mehr löslich in heifsem Benzol, sowie in kaltem Chloroform und Aceton. Wird der Körper mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so erhält man ein orangegelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 227 bis 228° (aus Benzol

[1]) Ber. 31, 2847—2854.

umkrystallisirt). Es ist vermuthlich ein Lactylderivat von der Formel

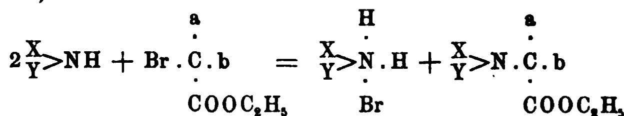


α-Brombutyrylamidoazobenzol, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH_2.CH_3$, gelbrothe, feine, glänzende Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 158°. Alkoholisches Kali entzieht dem Körper das Brom. Nach dem Verhalten des entstehenden Körpers scheint auch hier das α-Oxybutyrylderivat vorzuliegen:



hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 280°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, nur in Benzol und Eisessig in der Hitze löslich. *α-Bromisobutyrylamidoazobenzol*, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CBr(CH_3)_2$, kleine, zu Warzen vereinigte Nädelchen von dunkelorangerother Farbe und dem Schmelzp. 167 bis 168° aus heifsem Benzol. Alkoholisches Kali bewirkt keine Verkettung, sondern erzeugt das *α-Oxyisobutyrylamidoazobenzol*, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.C(OH)(CH_3)_2$, kleine, orangefarbene Kryställchen (aus Benzol) vom Schmelzp. 193°. *α-Bromisovalerylamidoazobenzol*, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 190° aus verdünntem Alkohol. — Die Verkettungsproducte der Bromfettsäurebromide mit Acetanilid wurden beim Zusammengiefsen der siedenden benzolischen Lösungen erhalten. Es entstanden jedoch die einfachen Anilide der Bromfettsäuren, und nicht die diacidylirten Aniline (offenbar in Folge Spaltung durch die Feuchtigkeit der Luft). *Acetanilidbromhydrat*, $C_6H_5.NH.CO.CH_3.HBr$, Schmelzp. 152,5 bis 153,5°. *α-Brompropionylanilid*, Schmelzp. 99°; *α-Brombutyrylanilid*, Schmelzp. 98°; *α-Bromisobutyrylanilid*, Schmelzp. 80 bis 82,5°; *α-Bromisovalerylanilid*, Schmelzp. 115 bis 116°. *Frw.*

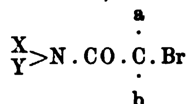
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXII. Vergleich der mit den α-Bromfettsäureestern in Reaction gebrachten aromatischen Basen[1]). — Verfasser formulirt die Ergebnisse seiner Versuche[2]) über die nach dem Schema:



[1]) Ber. 31, 3025—3033. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1800, 1803, 1806, 1838, 1841, 1846, 1894.

verlaufenden Verkettungen, deren Ziel die Aufklärung des indirecten Einflusses von X, Y, a und b auf den quantitativen Verlauf der Reaction war. Soweit eine Umsetzung überhaupt stattfand, war auch die Verkettung eingetreten: Ein Uebergang eines α-Bromfettsäureesters unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Derivat der Acrylsäurereihe war weder bei den primären, noch bei den secundären Basen beobachtet worden. Nur die tertiäre Base, Dimethylanilin, gab beim α-Bromisobuttersäure- und α-Bromisovaleriansäureester zu dieser Reaction Veranlassung. Die quantitativen Ergebnisse werden in einer „dynamischen Scala" zusammengestellt, bezüglich derer auf die Abhandlung selbst hingewiesen wird. Zum Schlusse stellt Verfasser weitere Verkettungsstudien über die Phenole in Aussicht und bemerkt, dafs sich ihm mehr und mehr die Ueberzeugung aufgedrängt habe, dafs die sechs Kohlenwasserstoffatome in den Benzol*derivaten* stark aus den symmetrischen Schwingungsbahnen, die sie im Benzol selbst durchlaufen mögen, herausgedrängt sind. *Frw.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXIII. Aromatische einsäurige Basen und α-Bromfettsäurebromide[1]. — Als Ausgangsmaterialien zu weiteren Verkettungen wurden Substitutionsproducte des Bromacetamids,

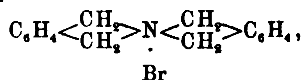


gewählt. In allen Fällen, wo X und Y oder wenigstens einer dieser Plätze durch Wasserstoff eingenommen war, verlief die Reaction $2NH_3 + Br.CO.C(a.b)Br = NH_4Br + NH_2.CO.C(a.b).Br$ normal. Es wurden dargestellt: α-*Bromisovalerylamid*, $NH_2.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Farblose Blättchen aus Benzol vom Schmelzp. 133°; α-*Brompropionylbenzylamid*, $C_{10}H_{12}BrON$, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 92°; α-*Brombutyrylbenzylamid*, $C_{11}H_{14}BrON$, lange Nadeln aus Benzol und Ligroin vom Schmelzp. 74°; α-*Bromisobutyrylbenzylamid*, $C_{11}H_{14}BrON$, Nadeln aus Alkohol und Wasser vom Schmelzp. 72°; α-*Bromisovalerylbenzylamid*, $C_{12}H_{16}BrON$, seideglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 98°; α-*Bromisovaleryl-o-toluid*, $C_{12}H_{16}BrON$, sternförmig gruppirte Nadeln aus Alkohol und Wasser vom Schmelzp. 125°; α-*Brompropionyl-m-toluid*, $C_{10}H_{12}BrON$, Nadeln aus wässerigem Alkohol vom Schmelzp. 80°; α-*Brombutyryl-*

[1]) Ber. 31, 3236—3240.

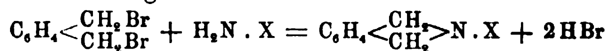
m-toluid, $C_{11}H_{14}BrON$, Schmelzp. 79°; *α-Bromisobutyryl-m-toluid*, $C_{11}H_{14}BrON$, Schmelzp. 91°; *α-Bromisovaleryl-m-toluid*, $C_{12}H_{16}BrON$, Schmelzp. 135°; *α-Bromisovaleryl-p-toluid*, $C_{12}H_{16}BrON$, Schmelzp. 124°; *α-Brompropionyl-m-xylid*, $C_{11}H_{14}BrON$, seideglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 166°; *α-Brombutyryl-m-xylid*, $C_{12}H_{16}BrON$, Schmelzp. 145°; *α-Bromisobutyryl-m-xylid*, $C_{12}H_{16}BrON$, Schmelzp. 103°; *α-Bromisovaleryl-m-xylid*, $C_{13}H_{18}BrON$, Schmelzp. 153°; *α-Bromisovaleryl-α-naphtalid*, $C_{15}H_{16}BrON$, Schmelzp. 172°; *α-Bromisovaleryl-β-naphtalid*, $C_{15}H_{16}BrON$, Schmelzp. 145°; *α-Brompropionyl-o-nitranilid*, $C_9H_9BrO_3N_2$, büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 62°; *α-Brombutyryl-o-nitranilid*, $C_{10}H_{11}BrO_3N_2$, Nadeln vom Schmelzp. 47°; *α-Bromisobutyryl-o-nitranilid*, $C_{10}H_{11}BrO_3N_2$, büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 68°; *α-Bromisovaleryl-o-nitranilid*, $C_{11}H_{13}BrO_3N_2$, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 52,5°; *α-Brompropionyl-m-nitranilid*, $C_9H_9BrO_3N_2$, prismatische Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 137°; *α-Brombutyryl-m-nitranilid*, $C_{10}H_{11}BrO_3N_2$, Schmelzp. 99°; *α-Bromisobutyryl-m-nitranilid*, $C_{10}H_{11}BrO_3N_2$, Prismen von rhombischem Habitus und vom Schmelzp. 99°; *α-Bromisovaleryl-m-nitranilid*, $C_{11}H_{13}BrO_3N_2$, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 107°; *α-Brompropionyl-p-nitranilid*, $C_9H_9BrO_3N_2$, rhombische Tafeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 153°; *α-Brombutyryl-p-nitranilid*, $C_{10}H_{11}BrO_3N_2$, kurze Nadeln vom Schmelzp. 140°; *α-Bromisobutyryl-p-nitranilid*, $C_{10}H_{11}BrO_3N_2$, lange Nadeln vom Schmelzp. 123°; *α-Bromisovaleryl-p-nitranilid*, $C_{11}H_{13}BrO_3N_2$, Nadeln vom Schmelzp. 183°; *α-Bromisovalerylmethylanilid*, $C_6H_5.N(CH_3).CO.CHBr.CH(CH_3)_2$, wurde nur als ein bei 160 bis 163° unter 11 mm siedendes, dickes Oel erhalten. *Frw.*

M. Scholtz. Einwirkung von o-Xylylenbromid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine[1]). — Bei Einwirkung von Ammoniak auf o-Xylylenbromid erhielt Verfasser früher ein Reactionsproduct der Formel:



$$C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}\underset{Br}{N}{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_4,$$

welches bei weiterer Einwirkung von Ammoniak in eine Base $C_{16}H_{18}N_2$ übergeht. *Primäre Amine* liefsen eine Einwirkung im Sinne der Gleichung:



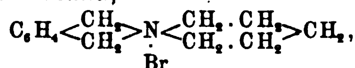
$$C_6H_4{<}{}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + H_2N.X = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}N.X + 2HBr$$

[1]) Ber. 31, 414—431.

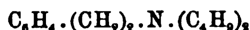
erwarten, wobei X irgend ein organisches Radical bedeutet. Mit Anilin entsteht *N-Phenyldihydroisoindol*; auch mit m- und p-Toluidin, sowie mit p-Anisidin entstehen die zu erwartenden *N-Alphyldihydroisoindole.* o-Toluidin dagegen lieferte $C_6H_4.(CH_2.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, as. m-Xylidin und Pseudocumidin lieferten analoge Verbindungen. Diese Erscheinungen fallen demnach unter das Kapitel *sterische Hinderung chemischer Reactionen.* Der Grund hierfür ist auf den Einfluſs der der Amidogruppe benachbarten Methylgruppe zurückzuführen. Bei o-Anisidin resultirte die Verbindung


$$C_6H_4<{CH_2.NH.C_6H_4.O.CH_3 \atop CH_2Br}.$$

Aehnlich verhält sich α-Naphtylamin. Hier wirkt der zweite Benzolkern wie ein Orthosubstituent. Benzylamin wirkt energischer ein als aromatische Amidoverbindungen und liefert *N-Benzyldihydroisoindol.* — *Secundäre Amine* bilden *quarternäre Ammoniumbasen.* Abweichend verhalten sich Monomethylanilin und Diphenylamin, was sich wohl daraus erklärt, daſs das N-Atom mit einem bezw. zwei tertiären C-Atomen verbunden ist. — *Tertiäre Amine* bilden *Diammoniumverbindungen.* — *N-Phenyldihydroisoindol*, $C_6H_4.(CH_2)_2.N.C_6H_5$, aus Anilin und o-Xylylenbromid in Chloroformlösung, schmilzt bei 165°, bildet seideglänzende Blättchen. *Xylylendi-o-toluidin.* Glänzende Blättchen von schwach basischen Eigenschaften, Schmelzp. 148°. *m-Tolyldihydroisoindol*, $C_6H_4(CH_2)_2.N.C_6H_4.CH_3$, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 115°. *p-Tolyldihydroisoindol.* Seideglänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 195°. *Xylylendixylidin*, $C_6H_4[CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$, wird durch Einwirkung des as. m-Xylidin erhalten, bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 106°. Mit Pseudocumidin erhält man *Xylylendipseudocumidin*, $C_6H_4[CH_2.NH.C_6H_2(CH_3)_3]_2$, farblose Blättchen. p-Anisidin liefert *N-Anisyldihydroisoindol*, $C_6H_4(CH_2)_2.N.C_6H_4.OCH_3$, glänzende, farblose Blättchen, welche bei 214° schmelzen. o-Anisidin liefert ein bromhaltiges Product, $C_6H_4.CH_2Br.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$, das farblose Prismen bildet. Aehnlich verhält sich α-Naphtylamin. Das Krystallpulver, $C_6H_4.CH_2Br.CH_2.NH.C_{10}H_7$, schmilzt bei 240 bis 242° und ist von schwach blauer Farbe. Benzylamin bildet eine Base, *N-Benzyldihydroisoindol*, $C_6H_4(CH_2).N.CH_2.C_6H_5$, welche bei 41° schmilzt. Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 198°. Mit secundären Aminen wurden folgende Verbindungen erhalten: *Xylylenpiperidoniumbromid*,


$$C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>\underset{Br}{N}<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH_2,$$

weifses Pulver vom Schmelzp. 234°. Das *Platinsalz*, $(C_{13}H_{18}NCl)_2$. $PtCl_4$, bildet orangefarbene Nadeln, welche oberhalb 230° verkohlen. Das *Goldsalz*, $(C_{13}H_{18}NCl)$. $AuCl_3$, krystallisirt in zolllangen Nadeln vom Schmelzp. 130°. Das *Perjodid*, $C_{13}H_{18}NJ.J_3$, schmilzt bei 92°. *Xylylendiisobutylammoniumbromid*,



$C_6H_4.(CH_2)_2.N.(C_4H_9)_2$
Br.

Tafeln vom Schmelzp. 273°. *Perbromid* und *Perjodid* sind ölig. Das *Goldsalz*, $(C_{16}H_{26}NCl)$. $AuCl_3$, schmilzt bei 129°. Das *Platinsalz*, $(C_{16}H_{26}NCl)_2$. $PtCl_4$, fällt in Tafeln vom Schmelzp. 208° aus. *Xylylendiäthylammoniumbromid*, $C_6H_4.(CH_2)_2.NBr.(C_2H_5)_2$, stellt einen in Wasser, Alkohol und Chloroform löslichen Syrup dar. Das *Goldsalz*, $(C_{12}H_{18}NCl)$. $AuCl_3$, schmilzt bei 225°. Das *Platinsalz*, $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 225°. Werden diese Ammoniumbromide mit secundären Basen acht Stunden auf 200° im Rohr erhitzt, dann wird auch das zweite Bromatom gegen den Aminrest ausgetauscht. Mit Piperidin erhält man so *Xylylendipiperidyl*, $C_6H_4:(CH_2.N:C_5H_{10})_2$. Gelbe Flüssigkeit vom Siedep. 190 bis 195°. *Platinsalz*, $C_{18}H_{28}N_2.2HCl.PtCl_4$. Prismen vom Schmelzp. 240°. *Goldsalz*, $C_{18}H_{28}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 204°. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{28}N_2$. $(CH_3J)_2$. Feine Nadeln vom Schmelzp. 234°. *Xylylendidiäthylamin*, $C_6H_4:[CH_2.N.(C_2H_5)_2]_2$. Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 170 bis 175°. *Xylylendidiisobutylamin*, $C_6H_4.[CH_2.N$. $(C_4H_9)_2]_2$. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 56°. *Xylylenpiperidyldiäthylamin*, $(C_2H_5)_2:N.CH_2.C_6H_4.CH_2.N:C_5H_{10}$. Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 175 bis 180°. *Jodmethylat*, $C_{17}H_{28}N_2$. $(CH_3.J)_2$, schmilzt bei 216°. *Platinsalz*, $C_{17}H_{28}N_2.2HCl.PtCl_4$, verkohlt über 200°. *Xylylenpiperidyldiisobutylamin*, $(C_4H_9)_2:N$. $CH_2.C_6H_4.CH_2.N:C_5H_{10}$, geht unter 20 mm Druck zwischen 160 und 198° über, *Xylylendimethylphenylamin*, $C_6H_4:[CH_2.N:(CH_3)$ $C_6H_5]_2$. Farblose Nadeln, welche bei 179° schmelzen. — Mit tertiären Basen wurden folgende Verbindungen erhalten: *Xylylendipyridoniumbromid*, $C_6H_4:[CH_2.NBr:C_5H_5]_2$, schmilzt bei 134°. *Perbromid*, $C_{18}H_{18}N_2Br_2.Br_4$, schmilzt bei 141°. Die freie Ammoniumbase läfst sich aus dem Bromid nicht abscheiden. *Platinsalz*, $C_{18}H_{18}N_2Cl_2$. $PtCl_4$. Orangefarbene Prismen vom Schmelzp. 245 bis 246°. *Goldsalz*, $C_{18}H_{18}N_2Cl_2$. $2AuCl_3$, schmilzt bei 240°. Wie Pyridin wirken auch andere tertiäre Amine. Tripropylamin bildet ein öliges Ammoniumbromid. Auch das Perbromid ist ölig. *L. H.*

M. Scholtz. Zur Einwirkung von o-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine [1]). — o-Chloranilin wirkt träger ein als die m- und p-Verbindung. Man erhält *Xylylen-bis-o-Chloranilin*, $C_6H_4:(CH_2.NH.C_6H_4Cl)_2$, farblose Blättchen, welche bei 79° schmelzen. Mit o-Bromanilin entsteht beim Kochen in Chloroformlösung *o-Xylylen-bis-o-Bromanilin*, $C_6H_4:(CH_2.NH.C_6H_4Br)_2$. Weifse Blättchen, welche bei 132° schmelzen. *Xylylen-bis-o-Anisidin*, $C_6H_4:(CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3)_2$. Dünne Nadeln vom Schmelzp. 105°. *Xylylen-bis-α-Naphtylamin*, $C_6H_4:(CH_2.NH.C_{10}H_7)_2$. Krystalle vom Schmelzp. 148°. *β-Naphtyl-Dihydroisoindol*, $C_6H_4:(CH_2)_2.N.C_{10}H_7$. Farblose Blättchen, welche bei 232° schmelzen. o-Tolubenzylamin bildet ein *Dihydroisoindolderivat*, $C_6H_4:(CH_2)_2N.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{17}N.HCl$, wird aus der Chloroformlösung durch Aether krystallinisch gefällt. Mesidin wirkt in der Kälte überhaupt nicht, beim Erwärmen in ganz anderer Richtung auf Xylylenbromid ein. *L. H.*

M. Scholtz. Anwendung des o-Xylylenbromids zur Charakterisirung von Basen [2]). — In Bezug auf ihr Verhalten gegen o-Xylylenbromid [3]) lassen sich die Amine in acht Gruppen eintheilen: 1. Primäre aliphatische Amine bilden am Stickstoff alkylirte Derivate des Xylylenimins (Dihydroisoindols), $C_6H_4:(CH_2)_2:NR$, destillirbare Flüssigkeiten von basischem Charakter. 2. Secundäre aliphatische Amine geben meist gut krystallisirte Ammoniumbromide, $C_6H_4:(CH_2)_2:N(Br):RR'$. 3. Tertiäre aliphatische Amine liefern Diammoniumbromide, $C_6H_4(CH_2NBrRR'R'')_2$. 4. Primäre aromatische Amine, deren Aminogruppe keinen orthoständigen Substituenten besitzt, bilden, wie die primären aliphatischen Amine, Derivate des Xylylenimins, die jedoch keine basischen Eigenschaften besitzen. 5. Primäre aromatische Amine mit einem zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten bilden Derivate des Xylylendiamins, $C_6H_4(CH_2NHR)_2$. 6. Primäre aromatische Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten reagiren in der Kälte nicht und zerstören in der Wärme das o-Xylylenbromid. 7. Secundäre aromatische Amine und gemischt aromatisch-aliphatische (z. B. Monomethylanilin) bilden Abkömmlinge des Xylylendiamins, $C_6H_4(CHNRR')_2$. 8. Tertiäre aromatische Amine und gemischt aromatisch-aliphatische (z. B. Dimethylanilin) reagiren nicht. Pyridin reagirt wie ein aliphatisch-tertiäres Amin. Da die Reactionsproducte in den meisten Fällen gut kry-

[1]) Ber. 31, 1154—1158. — [2]) Daselbst, S. 1707—1709. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate.

stallisirende Verbindungen darstellen, sind sie zur Charakterisirung der Basen sehr geeignet. — Bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf viel Anilin entsteht neben Phenyldihydroisoindol auch etwas *Diphenyl-o-Xylylendiamin.* Letzteres ist unlöslich in concentrirter Salzsäure und bildet aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmelzp. 114°. *Frw.*

A. Partheil und Th. Schumacher. Einwirkung primärer, secundärer und tertiärer Basen auf o-Xylylenbromid[1]). — Die *p-Phenetidinverbindung*, $C_6H_4.(CH_2)_2N.C_6H_4.OC_2H_5$, bildet atlasglänzende Blättchen und schmilzt bei 204 bis 205°. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* des *Xylylenpiperidoniumbromids* krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 185°. Das *Pikrat* des *Xylylendipiperidyls* schmilzt bei 227° unter Zersetzung. Dimethylanilin wirkt nicht ein. Mit Trimethylamin wurde *Xylylen-di-trimethylammoniumbromid*, $C_6H_4:[CH_2.N(CH_3)_3.Br]_2$, erhalten. Farblose Prismen, welche bei 207 bis 208° schmelzen. Das *Goldsalz* bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 249 bis 250°. Die orangerothen Nadeln des Platinsalzes, $C_8H_8[N(CH_3)_3]_2PtCl_6 + \frac{1}{2}H_2O$, schmelzen bei 253°. Das *Quecksilbersalz*, $C_8H_8[N(CH_3)_3Cl]_2HgCl_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 179 bis 180°. Mit Triäthylamin in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° erhitzt, entstand *Xylylen-di-Triäthylammoniumbromid*, $C_6H_4:[CH_2.N(C_2H_5)_3.Br]_2$. Die *Platinchloridverbindung* schmilzt unter Zersetzung bei 237 bis 238°. Wurde dagegen im Kölbchen nur bis zur Lösung des Bromids erwärmt, so entstand *Xylylen-mono-Triäthylammoniumbromid*, $Br.CH_2.C_6H_4.CH_2N(C_2H_5)_3Br$. Das *Goldsalz* schmilzt bei 115 bis 116°. *L. H.*

Fritz Ullmann. Ueber Schmelz- und Siedepunkte der Chlorhydrate des Anilins, der Toluidine und der Xylidine[2]). — Verfasser hat gefunden, dafs alle untersuchten Chlorhydrate einen ganz scharfen Schmelz- und Siedepunkt besitzen, und dafs der Unterschied der Siedepunkte der salzsauren Salze der isomeren Toluidine und Xylidine bedeutend gröfser ist als der der freien Basen selbst. Die Siedepunkte der salzsauren Salze können zur Charakterisirung und zur Beurtheilung der Reinheit der betreffenden Basen dienen. Zur Darstellung der salzsauren Salze wurde die Base in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat gefällt. Nach der Destillation des salzsauren Salzes wurde die Base wieder in Freiheit gesetzt und abermals destillirt. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats wurde

[1]) Ber. 31, 591—594. — [2]) Daselbst, S. 1698—1700.

sowohl mit dem destillirten bezw. sublimirten, wie mit dem krystallisirten Körper bestimmt und war in allen drei Fällen gleich:

	Siedepunkt der freien Base bei 728 mm	Schmelzpunkt der Chlorhydrate	Siedepunkt der Chlorhydrate	
			bei 728 mm	berechnet für 760 mm
	Grad	Grad	Grad	Grad
$C_6H_5NH_2$	182	198	243	245
o-$C_6H_4CH_3{}^1NH_2{}^2$ . .	199,4	214,5 bis 215	240,2	242,2
m-$C_6H_4CH_3{}^1NH_2{}^3$ . .	202,5	228	247,8	249,8
p-$C_6H_4CH_3{}^1NH_2{}^4$ . .	200	243	255,5	257,5
v-o-$C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,2}NH_2{}^3$	223,5	254	256	258
m-$C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,3}NH_2{}^4$	215,8 bis 216	235	253,1	255,1
p-$C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,4}NH_2{}^2$	217,1	228	245,4	247,4
a-o-$C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,2}NH_2{}^4$	224	256	264	266

Während die Chlorhydrate ganz constant sieden und das Destillat keine Zersetzung zeigt, dissociirten sie bei der Dampfdichtebestimmung bei 52° über dem Siedepunkt vollständig. *Frw.*

D. Tombeck. Verbindung der organischen Basen mit verschiedenen Sauerstoffsalzen[1]). — *Anilin-Cadmiumsulfat*, $CdSO_4 . (C_6H_5NH_2)_2$, ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in warmem Wasser, es bildet weifse, glänzende, weiche, undurchsichtige Blättchen in centrischen Gruppen und wird an der Luft gelb. Das entsprechende Zinksalz ist in kaltem Wasser etwas löslich und wird durch heifses Wasser zersetzt, ist sonst dem Cadmiumsalz ganz ähnlich. $MgSO_4(C_6H_5 . NH_2)_2$ krystallisirt aus der warmen, alkoholischen Lösung der Componenten in feinen Nadeln. $NiSO_4(C_6H_5NH_2)_6$ ist hellgrün, $CoSO_4(C_6H_5NH_2)_4$ rosenroth. $CuSO_4(C_6H_5NH_2)_2$ ist, unter gutem Luftabschlufs bereitet, hellgrün, bräunt sich an der Luft und wird durch warmes Wasser zerlegt. Die Nitrate von Cadmium, Zink, Magnesium geben mit 2 Mol. Anilin Verbindungen, welche in Aether unlöslich, in Wasser unter Zersetzung löslich sind; das Studium der Acetate wird vorbehalten, ebenso Näheres über die Toluidinverbindungen. *Kw.*

Daniel Base. Ueber Haloiddoppelsalze von Zink mit Anilin und den Toluidinen[2]). — Folgende, zum Theil schon bekannte Salze sind — nach einer eingehenden Literaturzusammenstel-

[1]) Compt. rend. 126, 967—970; vgl. JB. f. 1897, S. 1791 f. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 646—663.

lung — beschrieben: 1. $ZnCl_2 . 2(C_6H_5NH_2 . HCl)H_2O$. 2. $ZnCl_2 . 3(C_6H_5NH_2HCl)2H_2O$. 3. $ZnCl_2 2(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HCl)(o) . 2H_2O$. 4. $ZnCl_2 . 2(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HCl)(m)$. 5. $ZnCl_2 . 3(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HCl)(m)$. 6. $ZnCl_2 . 2(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HCl)(p)$. 7. $ZnCl_2 . 3(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HCl)(p)$. 8. $ZnBr_2 . 2(C_6H_5NH_2HBr)H_2O$. 9. $ZnBr_2 . 2(C_6H_4 . CH_3 . NH_2 . HBr)(o)H_2O$. 10. $ZnBr_2 . 2(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HBr)(m)2H_2O$. 11. $ZnBr_2 . 3(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HBr)(m)$. 12. $ZnBr_2 . 2(C_6H_4 . CH_3 . NH_2HBr)(p)H_2O$. 13. $ZnCl_2 . 2NH_4Cl$. 14. $ZnCl_2 . 3NH_4Cl$. *Kw.*

Robert L. Slagle. Die Doppelhaloidsalze von Zinn mit Anilin und den Toluidinen[1]). — Es wurden dargestellt und analysirt, theilweise auch krystallographisch gemessen folgende Salze: mit Anilin: 1. $C_6H_5NH_3SnCl_3 + H_2O$. 2. $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_4$. 3. $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_6$. 4. $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_6 + 3H_2O$; mit m-Toluidin: 5. $C_7H_7NH_3 . SnCl_3 + {}^1/_2 H_2O$. 6. $(C_7H_7NH_3)_2SnCl_6 + H_2O$; mit o-Toluidin: 7. $C_7H_7NH_3SnCl_3 + {}^1/_2 H_2O$. 8. $(C_7H_7NH_3)_3SnCl_7 + 2H_2O$; mit p-Toluidin: 9. $C_7H_7NH_3SnCl_3 + {}^1/_2 H_2O$. 10. $(C_7H_7NH_3)_2SnCl_4$. 11. $(C_7H_7NH_3)_2SnCl_6 + H_2O$. Beim Stehen in verdünnter salzsaurer Lösung gehen die Stannoverbindungen allmählich in Stannisalze über. *Kw.*

G. Montecchi. Reactionen des Anilinquecksilbers[2]). — Statt der erhofften Synthese erhielt Verfasser aus Anilinquecksilber und Schwefelharnstoff nur Anilin und Dicyandiamid, mit Diphenylschwefelharnstoff aber Triphenylguanidin neben Anilin. *Kw.*

H. Caro. Zur Kenntnifs der Oxydation aromatischer Amine[3]). — Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen[4]) über die Oxydation des Anilins wurde auch das Verhalten der *Persulfate* gegen Anilin in wässeriger Lösung geprüft. Auf Anilinsulfat in *saurer* Lösung wirken Persulfate bekanntlich unter Bildung von Emeraldin (Anilinschwarz) ein, in *alkalischer* Lösung entstehen Azobenzol, Phenylchinondiimid und Isonitril. Setzt man aber zu einer *neutralen* und neutral erhaltenen 2 proc. Anilinlösung die eines Persulfats, so entsteht nach kurzer Zeit in der Kälte ein krystallinischer, orangebrauner Niederschlag, der in Salzsäure mit gelber Farbe löslich ist und beim Erhitzen der Lösung in ein schönes und dauerndes Violett übergeht. Durch diese charakteristische Reaction in neutraler Lösung lassen sich die Persulfate von anderen

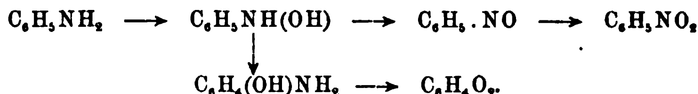
[1]) Amer. Chem. J. 20, 633—646. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, II, 434—436. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 845—846. — [4]) Verh. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte Frankfurt a. M. 1896, S. 119; Chemikerzeit. 20, 840.

Oxydationsmitteln unterscheiden und selbst in geringster Menge noch durch die beim längeren Stehen oder sofort beim Erhitzen eintretende Braunfärbung erkennen. Neben dem erwähnten orangebraunen Niederschlage wurde bei Anwendung eines Ammoniumpersulfats auch in sehr geringer Menge das Auftreten von Nitrobenzol beobachtet. Wurde das Ammoniumpersulfat mittelst Kaliumsulfats in Kaliumpersulfat übergeführt, so entstand bei dessen Verwendung kein Nitrobenzol, wohl aber war die nitrobenzolerzeugende Substanz in der sauren Mutterlauge der Kaliumpersulfatkrystalle vorhanden. Der nitrobenzolliefernde Körper rührt wahrscheinlich von der elektrolytischen Darstellung der Persulfate her. Da er stets von freier Schwefelsäure begleitet ist, wurde auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfate untersucht. Reines Ammoniumpersulfat und concentrirte Schwefelsäure wirkten auf Anilinlösung nicht ein. Beim darauffolgenden Neutralisiren mit Ammoniumcarbonat färbte sich die Mischung grünlich und schied *Nitrosobenzol* aus, während die braune Persulfatreaction vollständig ausblieb. Kaliumpersulfat lieferte das gleiche Ergebnifs. Es hatte also eine vollständige Umwandlung der durch die stärkere Schwefelsäure freigemachten Persulfosäure in die Nitrosobenzol liefernde Substanz stattgefunden. Die Umwandlung ist hauptsächlich von der Stärke der Schwefelsäure abhängig und kann auch durch starke Salpetersäure bewirkt werden. Ebenso gelang es nicht, bei elektrolysirter Schwefelsäure durch die Anilinreaction noch Persulfosäure nachzuweisen, es war vielmehr vollständige Umwandlung in die Nitrosobenzol liefernde Substanz eingetreten. Weitere Mittheilungen werden vorbehalten über das Vorkommen und die Darstellung des neuen Oxydationsmittels, durch dessen Anwendung die bisher vergeblich angestrebte Oxydation des Anilins in Nitrosobenzol erreicht worden ist. Die Oxydation der Amido- zur Nitrosogruppe tritt in der Kälte fast sofort ein. Da die Nitrosogruppe durch weitere Oxydation glatt in die Nitrogruppe übergeht, so ist durch diese directe Oxydation der aromatischen Monamine eine glatte Umkehr der „Zinin'schen Reaction", der Reduction der Nitro- zur Amidogruppe, gegeben.
Frw.

Eug. Bamberger und Fred Tschirner. Zur Oxydation des Anilins[1]. — Die zahlreichen, auf chemischem Wege hergestellten Oxydationsproducte des Anilins sind sämmtlich durch eine mehr oder minder tiefgreifende oxydative Einwirkung ent-

[1]) Ber. 31, 1522—1528.

standen und offenbar Umwandlungsformen einfacherer Stoffe, welche zuerst bei der Oxydation entstehen, aber noch nicht isolirt worden sind. Verfasser haben durch die nachfolgenden Untersuchungen den Oxydationsverlauf aufzuklären versucht. Aus Anilin und unterchloriger Säure erhielten sie neben sehr viel schwarzem Theer, Azobenzol und anderen Körpern das *p-Amidophenol* und dessen Umsetzungsproduct mit unterchloriger Säure das *Benzochinonchlorimid*, $C_6H_4(=O)=NCl$, hellgelbe, bei 84,5° schmelzende Nadeln; riecht nach unterchloriger Säure und nach Chinon und giebt mit Phenol blaues Indophenol. Das Benzochinonchlorimid ist gewissermaßsen die Dauerform, in welcher sich das äußserst empfindliche und rasch vergängliche p-Amidophenol erhalten kann. Durch die Annahme, dafs das p-Amidophenol die Zwischenstufe bei der Bildung des Benzochinons aus Anilin ist, wird der Chinonbildungsvorgang aufgeklärt. Das Amidophenol ist aber, wie aus den Versuchen zu schliefsen ist, nicht das erste Product bei der Oxydation, sondern es entsteht durch Umlagerung aus dem zuerst sich bildenden *β*-Phenylhydroxylamin. Dieses ist zwar als solches nicht erhalten worden, mufs aber dem Auftreten von Nitrosobenzol, welches bei der Oxydation von Anilin in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von wenig Formaldehyd isolirt wurde, vorausgegangen sein. Bei entsprechend gleichen Versuchsbedingungen wurde aus p-Toluidin *p-Nitrosotoluol* (Schmelzp. 48,5°) erhalten. Demnach verläuft die von Bamberger und Meimberg[1]) mit Kaliumpermanganat ausgeführte Oxydation des Anilins zu Nitrobenzol, wie folgt:

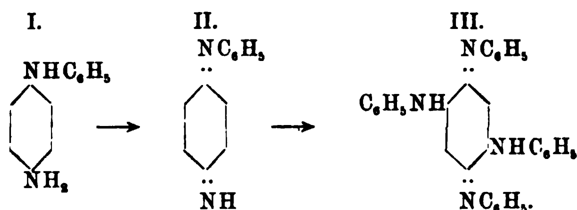


$$C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH(OH) \longrightarrow C_6H_5.NO \longrightarrow C_6H_5NO_2$$
$$C_6H_5NH(OH) \downarrow C_6H_4(OH)NH_2 \longrightarrow C_6H_4O_2.$$

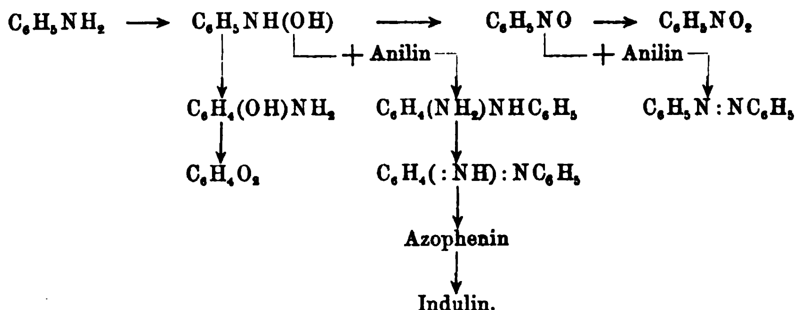
Das aus dem Phenylhydroxylamin durch Umlagerung entstandene p-Amidophenol zweigt von der geraden Oxydationslinie ab und giebt Anlafs zur Bildung andersartiger Körper (Benzochinon). Durch schrittweise Reduction gelangt man, wie Bamberger[2]) bereits früher nachgewiesen und Haber auf elektrolytischem Wege ausgeführt hat[3]), vom Nitrobenzol über die einzelnen Zwischenglieder zum Anilin. — Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Anilin liefs sich auch in geringen Mengen *p-Amidodiphenylamin* gewinnen, was für die Theorie gewisser Farbstoff-

[1]) Ber. 26, 495; JB. f. 1893, S. 1096. — [2]) Ber. 27, 1550; JB. f. 1894, S. 1281; vgl. auch Wohl, JB. f. 1894, S. 1281. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 506; dieser JB., S. 1586.

synthesen von Bedeutung ist. Da sich nach Bamberger und Lagutt[1]) aus Phenylhydroxylamin und Anilin p-Amidodiphenylamin bildet, so wird bei der Oxydation des Anilins mit Kaliumpermanganat dieser Körper sich aus einem Theil des zu Phenylhydroxylamin oxydirten Anilins und aus noch unverändertem Anilin gebildet haben. Die Auffindung des p-Amidodiphenylamins (Formel I) unter den Oxydationsverbindungen des Anilins vermittelt auch die Erklärung für die Entstehung des *Phenylchinonimids* (Formel II) nach Caro[2]) und des von Otto Fischer und Hepp hergestellten Vorläufers der Induline, des *Azophenins* (Formel III):



Die nun vervollständigte Reihe der Oxydationsproducte des Anilins stellt etwa folgendes Bild dar:



Die genetischen Beziehungen dieser Körper gelten natürlich nur für bestimmte Oxydationsbedingungen. Dafs unter den Oxydationsverbindungen des Anilins häufig zwar Azo-, seltener aber Azoxybenzol (welches glatt aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol entsteht) gefunden wurde, ist darauf zurückzuführen, dafs das Phenylhydroxylamin so rasch in Nitrosobenzol übergeht, dafs letzteres in der Regel kein Phenylhydroxylamin vorfindet, mit welchem es Azoxybenzol bilden könnte; dagegen kann sich das

[1]) Dieser JB., S. 1595. — [2]) Verh. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte Frankfurt a. M. 1896, S. 119.

Nitrosobenzol mit noch unverändertem Anilin zu Azobenzol vereinigen. *Frw.*

C. Loring Jackson und F. B. Gallivan. Ueber das 3,4,5-Tribromanilin und einige Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols [1]. — Die Verfasser fanden im Gegensatze zu Körner [2] den Schmelzpunkt des *Tribromanilins* (NH_2 1, Br_3 3, 4, 5) bei 118 bis 119°. Die nach Angaben von Körner dargestellte Substanz bildet dünne, weifse Nadeln, welche löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol sind, sich aber schwer in kaltem Ligroin lösen. Das *chlorwasserstoffsaure Salz*, $C_6H_2NH_3ClBr_3$, krystallisirt unzersetzt in weifsen Nadeln aus schwach salzsaurem Wasser; es ist demnach beständiger als das entsprechende Salz des Tribromanilins (NH_2 1, Br_3 2, 4, 6). Das *bromwasserstoffsaure Salz* ist etwas weniger beständig. Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt in weifsen Tafeln aus schwefelsaurem Wasser; bei Anwendung reinen Wassers tritt, wie auch bei den übrigen Salzen, theilweise Zersetzung ein. *Tribromphenylurethan*, $C_6H_2Br_3NHCO.OC_2H_5$, wird aus Tribromanilin und Chlorkohlensäureester in dünnen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 169 bis 170° gewonnen; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in kaltem, löslich in heifsem Ligroin. Der Körper wird durch Ueberführen in Diphenylharnstoff charakterisirt. Durch Kochen von Tribromanilin und Essigsäureanhydrid wird das bei 253 bis 254° schmelzende *Tribromacetanilid* gebildet, das in Benzol und heifsem Alkohol löslich, in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform nur schwer löslich und unlöslich in Ligroin ist. *Tribromnitroacetanilid*, $C_6HBr_3.NO_2.NH.COCH_3$ (NH_2 1, Br_3 3, 4, 5, NO_2 2), wird durch Nitriren der vorigen Verbindung gewonnen. Schmelzp. 229°. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin. Durch Verseifen mit Natronlauge erhält man *Tribromnitroanilin* vom Schmelzp. 130°, das aus heifsem Alkohol in orangegelben Nadeln krystallisirt. Die Hoffnung, von diesem Körper über das Tribromnitrobenzol zum vicinalen Tetrabrombenzol zu gelangen, erfüllte sich nicht; vielmehr entsteht beim Diazotiren ein *Phenol*, $C_6H.Br_3NO_2.OH$, vom Schmelzp. 230°. Zur weiteren Charakteristik des früher erhaltenen *Tribromanilins*, (NH_2 1, Br_3 2, 4, 5), wurde das *Tribromphenylurethan* vom Schmelzp. 101° dargestellt, das in organischen Lösungsmitteln löslich, in

[1] Amer. Chem. J. 20, 179—189. — [2] Gazz. chim. ital. 4, 347; JB. f. 1874, S. 728.

Wasser unlöslich ist und mit Anilin in Diphenylharnstoff und Tribromanilin zerfällt. Das entsprechende *Tribromnitracetanilid* wird aus dem früher beschriebenen Tribromacetanilid [1]) gewonnen; es bildet gelblichweifse Nadeln vom Schmelzp. 228° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Verseifen mit Schwefelsäure ($d = 1,44$) entsteht *Tribromnitranilin*, Schmelzp. 130°, gelbe Nadeln, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Die durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol, (Br_3 1, 2, 4, $(NO_2)_2$ 3, 5), erhaltene Verbindung ist nicht, wie irrthümlich früher angenommen wurde, Tribromresorcin, sondern *Tribromnitrophenetol*, $C_6HBr_3NO_2OC_2H_5$. Der Körper bildet weifse Tafeln vom Schmelzp. 158° und löst sich am besten in heifsem Alkohol. Neben diesem Körper entsteht ein *zweiwerthiges Phenol*, $C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$, welches durch das *Baryumsalz* charakterisirt wird und augenscheinlich das *Bromdinitroresorcin* ist. Schmelzp. 67°. *Btz.*

Julius B. Cohen und Harry T. Calvert. Bildung von Monomethylanilin aus Dimethylanilin [2]). — Um die Constitution ihres Phenylnitrocarbinols aufzuklären, haben die Verfasser seine Einwirkung unter anderem auf Dimethylanilin untersucht. Dabei entwickelt sich Stickstoff (aus 1 g Phenylnitrocarbinol 13,5 ccm), jedoch keine CO_2. Aufser unverändertem Dimethylanilin und einem theerigen, nicht flüchtigen, ätherunlöslichen Rückstand wurden Benzaldehyd, Benzylalkohol und Nitrosomethylanilin, zusammen etwa gleich der Hälfte des angewandten Carbinols, abgeschieden. Der Aldehyd wurde durch Bisulfit aus dem ätherischen Auszug der Reactionsmasse, der Alkohol und der Nitrosokörper durch Dampfdestillation von einem in goldig glänzenden Platten vom Schmelzp. 150° krystallisirenden, noch nicht näher untersuchten Körper getrennt und nach Ausäthern des Destillats mit Zinnchlorür und Salzsäure in Methylanilin und Benzylchlorid übergeführt. Eine befriedigende Erklärung für die merkwürdige Reaction wissen die Verfasser vorläufig nicht zu geben, sie nehmen an, dafs ein Theil des Phenylnitrocarbinols zu Benzylamin reducirt wird, und dafs dies mit einem weiteren Theile des Carbinols unter Stickstoffentwickelung sich zu Benzylalkohol und Benzaldehyd umsetzt. Warum jene Reduction eintritt, und was aus der einen Methylgruppe des Dimethylanilins wird, ist zunächst unerklärt. N_2O_3 wirkt auf Dimethylanilin in Aether nicht analog,

[1]) Amer. Chem. J. 18, 247; JB. f. 1896, S. 1087. — [2]) Chem. Soc. J. **73**, 163—167; Chem. News 77, 57.

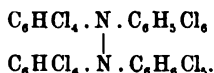
es entsteht kein Nitrosokörper, dagegen wurde der vorerwähnte gelbe, krystallisirte Körper, ferner aus dem theerigen Aetherrückstand durch kleine Mengen heifsen Alkohols eine in blauen Nadeln krystallisirende, in der Hitze unter Entwickelung nitroser Dämpfe verpuffende Verbindung isolirt. Letztere giebt mit kochendem Eisessig nitrose Dämpfe und einen näher zu untersuchenden, in gelbgrünen Nadeln krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper vom Schmelzp. 155 bis 157°. *Kw.*

Boris N. Menschutkin. Bildung von Dimethylanilin bei der Einwirkung von Brom- oder Jodbenzol und Phenol auf Dimethylamin[1]). — Verfasser versuchte, die Reaction Hoffmann's der Einwirkung von Haloidkohlenwasserstoffen auf Amine in der aromatischen Reihe anzuwenden, und wählte dazu die Wirkung von Brom- oder Jodbenzol auf Dimethylamin. Letzteres wurde vom Verfasser nach folgendem vereinfachten Verfahren dargestellt: In einem 6 bis 7 Liter fassenden Kolben wird eine Lösung von 100 g NaOH in 4 Liter Wasser fast bis zum Sieden erhitzt, dann 75 g salzsaures Nitrosodimethylanilin in Pulverform und einige Zinkspäne eingetragen. Der Kolben wird mit einem umgekehrten Kühler versehen, der mit einem 100 ccm starker Salzsäure fassenden U-Rohr Péligot's verbunden ist, und zum Sieden erhitzt. Das von der Säure aufgefangene Dimethylanilin wird mit Kalilauge zersetzt und wieder in Salzsäure aufgefangen. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Zur Gewinnung des Amins wurde das mit Aetzkalk vermengte salzsaure Salz in einem 60 cm langen Rohre, dessen eines Ende zugeschmolzen war, erhitzt und das Dimethylamin in abgekühlten Röhren aufgefangen. Sein Siedepunkt ist 7,2°. 1 Thl. Jodbenzol wurde mit 2 bis 3 Thln. Dimethylamin in kurzen Einschlufsröhren auf 250 bis 260° fünf bis sechs Tage lang erhitzt, das von Dimethylamin befreite Reactionsproduct in Wasser gegossen und aus der wässerigen Lösung durch Zersetzung mit Natron das Dimethylanilin gewonnen. Auch aus den in Wasser unlöslichen flüssigen Producten wurde Dimethylanilin durch Behandlung mit Salzsäure und Zersetzung der wässerigen Salzlösung isolirt. — Die Einwirkung von Phenol auf Dimethylamin in äquimolekularen Mengen wurde in derselben Weise ausgeführt. Die Erhitzung dauerte 84 Stunden. Es wurden beträchtliche Mengen Dimethylanilin isolirt. Hierbei bemerkte Verfasser die Bildung geringer Mengen einer Verbindung, die er für $[(CH_3)_2NH + C_6H_5OH]$ hält und weiter zu untersuchen beabsichtigt. *Tit.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 243—251.

Boris N. Menschutkin. Ueber die halogenwasserstoffsauren Salze des Methyl- und Dimethylanilins [1]). — Verfasser beschreibt einige Salze des Methyl- und Dimethylanilins, die er zuerst im krystallinischen Zustande erhalten hat. Das *salzsaure Dimethylanilin* wurde durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine wasserfreie Benzollösung des Dimethylanilins erhalten; dabei fand Erwärmung der Lösung statt. Die erhaltene krystallinische Masse wurde aus heifsem Benzol umkrystallisirt und in Krystallaggregaten vom Schmelzp. 85° erhalten. Nach derselben Methode wurde das *bromwasserstoffsaure Dimethylanilin* in ähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 75° erhalten. Das *jodwasserstoffsaure Dimethylanilin* wurde durch Einleitung von Jodwasserstoff in das käufliche Dimethylanilin, Auswaschen mit Benzol und Umkrystallisation aus Wasser in grofsen, octaëderähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 112° gewonnen. Aus demselben wurde durch Zersetzung mit Kalilauge vollkommen reines Dimethylanilin gewonnen. Siedep. 192,5°, Schmelzp. 2,5°, spec. Gew. $d_{18} = 0,9580$. Verfasser empfiehlt dieses Verfahren zur Darstellung des Dimethylanilins. Das *salzsaure Methylanilin* wurde nach dem obigen Verfahren krystallinisch dargestellt. Es zerfliefst nicht in der trockenen Luft. Schmelzp. 121 bis 122°. Das *bromwasserstoffsaure Methylanilin* hat gleiche Eigenschaften und schmilzt bei 98°. Das *jodwasserstoffsaure Methylanilin* schmilzt bei 124°. Verfasser weist auf die Regelmäfsigkeit in den Schmelzpunkten aller untersuchten Salze hin. *Tit.*

W. Hentschel. Ueber das Endproduct der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin [2]). — Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorstickstoff auf Dimethylanilin, beide in Benzollösung, hatte Verfasser [3]) einen bei 117° schmelzenden Körper erhalten, der bei 125° 5 Mol. Chlorwasserstoff abspaltete und nach seiner Zusammensetzung, $C_{24}H_{13}Cl_{19}N_2$, ein Tetraphenylhydrazinderivat sein mufste. Bei genauerem Studium hat sich die folgende Zusammensetzung ergeben:



$$\begin{array}{c} C_6HCl_4 . N . C_6H_5Cl_6 \\ | \\ C_6HCl_4 . N . C_6H_6Cl_5 . \end{array}$$

Der Körper wird so dargestellt, dafs eine 30 proc. Dimethylanilin-Benzol-Lösung zuerst mit Chlorwasserstoff, dann mit Chlor gesättigt und schliefslich mit überschüssigem Chlorstickstoff mehrere

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 251—259. — [2]) Ber. 31, 246—249. — [3]) JB. f. 1897, S. 1790.

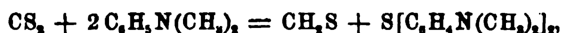
Stunden im Dunkeln aufbewahrt wird. Der gebildete Krystallbrei wird durch Schütteln mit Wasser von den ausgeschiedenen Ammoniumverbindungen befreit und der durch Eintrocknen der Benzollösung erhaltene krystallinische Rückstand mit kaltem Alkohol verrieben und aus Petroläther-Alkohol umkrystallisirt. Alkoholische Natriumlösung reagirt mit dem Körper heftig. Aus der alkalischen Lösung scheidet Wasser ein dunkles, bald erstarrendes Oel ab. In Lösung bleibt ein Harz, das durch Salzsäure ausgefällt wird, und aus dem durch Wasserdampf *Di-* und *Trichlorphenol* ausgetrieben werden. Alkoholische Kalilauge liefert beim Kochen eine dunkelgefärbte Lösung, aus der durch Wasser feinkrystallinisches *Tetrachlor-2, 3, 4, 6-anilin* gefällt wird. Durch mehrstündiges Kochen mit absolutem Alkohol wird *Methylaminchlorhydrat* abgespalten. Daneben entsteht *Trichlor-2, 4, 6-phenol*. Durch Zinkstaub wird in Eisessiglösung *Trichlormethylanilin* vom Siedep. 260° erhalten. *Frw.*

J. Weinmann. Verbindungen, erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin [1]). — Während Schwefelkohlenstoff allein auf Dimethylanilin auch bei höherer Temperatur nicht einwirkt, entstehen bei Zusatz von condensirend wirkenden Metallsalzen, wie Zinkchlorid, je nach Temperatur und Einwirkungszeit folgende Verbindungen: *Dimethylaminothiobenzoësäure*, entsteht aus 4 Thln. Schwefelkohlenstoff, 30 bis 40 Thln. Dimethylanilin und 20 Thln. Zinkchlorid bei 100 stünd. Erhitzen, unter Umschütteln auf 60 bis 70°. Das Chlorzink wird mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, die Thiosäure mit Natronlauge ausgezogen und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Erhitzt man das gleiche Gemisch 100 bis 120 Stunden auf 80°, entfernt die unveränderte Thiosäure wie oben, filtrirt von gebildetem Zinksulfid ab und treibt schliefslich das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf ab, so erhält man *Tetramethyldiaminodiphenylthioketon*. Aus diesem entfernt man zunächst etwas gebildetes Hexamethylparaleukanilin durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man dann grofse, spiefsige Krystalle, welche einen jodähnlichen Schimmer besitzen. Das Thioketon liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck quantitativ Auramin, während beim Erhitzen mit wässerig-alkoholischem Ammoniak Michler's Keton entsteht. *Hexamethylparaleukanilin*, dessen Gewinnung wie oben geschieht, entsteht als Hauptmenge, wenn das

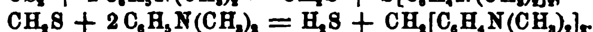
---

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1898, S. 40—43.

angegebene Gemisch auf 100° erhitzt wird. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130 bis 140° treten im Wesentlichen folgende Reactionen auf:



$$CS_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = CH_2S + S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2,$$



$$CH_2S + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2S + CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.$$

Man behandelt das Reactionsproduct mit überschüssiger Natronlauge, filtrirt vom Zinksulfid und treibt Dimethylanilin ab. Die beiden Basen werden dann durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol oder durch Fällung der gelösten salzsauren Salze mit überschüssiger Salzsäure getrennt. Das *Tetramethylthioanilin* bildet hübsche citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 178° (uncorr.); das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Blättchen, die sich an der Luft langsam gelb färben und durch Wasser sofort zersetzt werden. Das Schwefelatom steht wahrscheinlich in Parastellung zur Dimethylaminogruppe, während die von Tursini beschriebene isomere Base vom Schmelzp. 125° eine Orthoverbindung ist. *Frw.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXI. *Dimethylanilin und α-Bromfettsäureester* [1]. — Von den vier α-Bromfettsäureestern konnten Brompropion- und Buttersäureester noch zur Addition befähigt sein, die Additionsproducte mufsten aber wegen der Häufung analoger Gruppen am Stickstoff leicht zerfallen und dann, entsprechend einer Beobachtung Silberstein's, Derivate des Monomethylanilins und Brommethyl geben. Letzteres konnte mit freiem Dimethylanilin zum Salz der Ammoniumbase Trimethylphenylammoniumbromid zusammentreten. Bromisobuttersäureester und Bromisovaleriansäureester sollten gar keine Verkettung und, wenn überhaupt, eine abnorme Reaction zeigen. Die entwickelten Voraussetzungen sind in der That alle eingetroffen. Das zu erwartende *Trimethylphenylammoniumbromid*, $C_6H_5NBr(CH_3)_3$, wurde zunächst durch Einleiten von Brommethyl in die ätherische Lösung von Dimethylanilin dargestellt. Stänglige Krystalle aus Alkohol mit Aether, die sich zwischen 203 und 204° zersetzen. Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf α-Brompropionsäureäthylester bei 125 bis 130° entsteht die gleiche Verbindung und der schon bekannte *Methylanilinopropionsäureäthylester*, $C_6H_5.N(CH_3).CH(CH_3).COOC_2H_5$, Siedep. 260 bis 265°. Bei der Verseifung dieser Verbindung wurde *Methylphenylalanin*, $C_6H_5.N(CH_3).CH(CH_3).COOH$, als zähes, braunes Oel erhalten. Die erwartete analoge Reaction des Dimethylanilins mit α-Brom-

[1] Ber. 31, 3015—3024; vgl. über die früheren Abhandlungen diesen JB., S. 1623 ff.

buttersäureäthylester trat zwar ein, doch lag die Umsetzungstemperatur so nahe an der Zersetzungstemperatur des Ammoniumsalzes, dafs auf eine quantitative Bestimmung desselben verzichtet werden mufste. Beim α-Bromisobuttersäureäthylester trat mit Dimethylanilin keine Verkettung, sondern lediglich eine Spaltung des ersteren zu *Methacrylsäureester*, $CH_2:C(CH_3).COOC_2H_5$, ein, dessen Polymerisationsproduct erhalten wurde. Aus α-Bromisovaleriansäureäthylester wurde in gleicher Weise *Dimethylacrylsäureester*, daneben aber auch in sehr geringer Menge das normale Verkettungsproduct *α-Methylanilinoisovaleriansäureäthylester*, $C_6H_5.N(CH_3).CH(C_3H_7).COOC_2H_5$, erhalten. *Frw.*

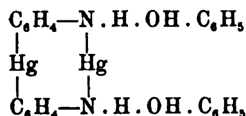
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXVIII. Das Diphenylamin [1]. — Für die Bestimmung der quantitativen Umsetzung des Diphenylamins mit den α-Bromfettsäureestern war zunächst die Charakterisirung des *Diphenylaminbromhydrates*, $C_{12}H_{12}NBr$, erforderlich. Vierseitige Tafeln vom Schmelzp. 230° unter Zersetzung; in Aether unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich. Der *Diphenylaminpropionsäureäthylester*, $C_{17}H_{19}O_2N$, war als stark fluorescirendes, in der Kälte zähflüssiges Oel vom Siedep. 217° bei 29 mm in geringer Ausbeute entstanden. Viel intensiver als die Bromfettsäureester reagirt der *Phenylbromessigsäureäthylester*. Aber auch hier ist die Ausbeute gering, woraus hervorgeht, dafs das Diphenylamin für die Verkettung ungünstig ist. Bei der Einwirkung der α-Bromfettsäure*bromide* auf Diphenylamin, die glatt und normal verläuft, wird eine starke Wärmeentwickelung beobachtet. Die Trennung der nachfolgenden Amine vom Diphenylaminbromhydrat gelang mittelst Benzol leicht. *α-Brompropionyldiphenylamid*, $Br.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5)_2$, farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems aus Alkohol vom Schmelzp. 109°. Schwer löslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol, Ligroin, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, löslich in starkem Alkohol, Aether, heifsem Ligroin, leicht löslich in heifsem Aether, in kaltem Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. *α-Brombutyryldiphenylamin*, $Br.CH(C_2H_5).CO.N(C_6H_5)_2$, grofse, stark glänzende Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 85°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie die des vorher beschriebenen Körpers. *α-Bromisobutyryldiphenylamin*, $BrC(CH_3)_2.CO.N(C_6H_5)_2$, grofse, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 82° aus Alkohol und Chloroform. *α-Bromisovaleryldiphenylamin*, $(CH_3)_2.CH.CHBr.CO.N(C_6H_5)_2$, farblose,

[1] Ber. 31, 2678 - 2683.

vierseitige Tafeln vom Schmelzp. 110,5°. Leicht löslich in Chloroform, kaltem Aceton, heifsem Alkohol, Aether, Benzol und namentlich in heifsem Schwefelkohlenstoff. *Frw.*

C. Häufsermann. Zur Kenntnifs des Diphenylaminkaliums [1]). — Nach Merz und Weith [2]) erhält man beim Auflösen von Kalium in geschmolzenem Diphenylamin das *Diphenylaminkalium*, wobei sich gleichzeitig dunkle Zersetzungsproducte ausscheiden. Letzteres wird vermieden, wenn man 30 Thle. Diphenylamin in einem starkwandigen Kolben im kochenden Wasserbade erhitzt, unter Umschütteln 1 Thl. Kalium einträgt und evacuirt. Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen ist das Metall verschwunden. Man läfst erkalten und übergiefst den Kolbeninhalt mit absolutem Aether, in welchem das Diphenylaminkalium unlöslich, das unveränderte Diphenylamin aber löslich ist. Das Diphenylaminkalium ist ein gelbes, sandiges, an der Luft schnell veränderliches Pulver, in Toluol und Benzol unlöslich. Durch Einwirkung von Kohlensäure entsteht ein weifses, luftbeständiges, in kaltem Wasser fast vollständig lösliches Pulver, das durch Wasser, Säuren und Alkalien in Diphenylamin und Kohlensäure gespalten wird, in trockenem Zustande aber bis 100° ohne Zersetzung erhitzt werden kann und erst bei 120 bis 130° etwas Kohlensäure abspaltet. Der Körper ist wahrscheinlich das *Kaliumsalz* der *Diphenylcarbaminsäure*, $(C_6H_5)_2N.COOK$. *Frw.*

L. Prussia. Organische Quecksilberverbindungen des Diphenylamins [3]). — Durch Vermischen von Quecksilberacetat, Essigsäure und Diphenylamin in alkoholischer Lösung erhält man das *Acetat* eines als *p-Mercuriodiphenylendiphenylmercuriodiammonium* bezeichneten zweiwerthigen Basenrestes, welcher auf 2 Mol. Diphenylamin 2 Atome Quecksilber, und zwar eins an Stickstoff, eins an beide Kerne gebunden (wahrscheinlich in p-Stellung zum N), enthält. Das Hydrat



wurde als amorphe, weifse, fast unlösliche Masse erhalten, die sich über 200°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Das Acetat krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig gruppirten, glänzenden, zugespitzten Blättchen, welche in Wasser unlöslich, in Aethyl- und

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 367—368. — [2]) Ber. 6, 1515. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, II, 129—132; vgl. JB. f. 1897, S. 2751 f.

Methylalkohol, sowie in Benzol etwas löslich sind und bei 178° schmelzen. Ebenfalls sehr schwer löslich ist das Chlorid, das sich gegen 240° zersetzt. Natriumthiosulfat scheidet aus dem Hydrat das *p-Mercuriodiphenylamin*, $(C_6H_4.N.H.C_6H_5)_2Hg$, als schwer lösliche, jedoch in Chloroform lösliche, weifse, krystallinische Masse vom Schmelzp. 182,5° ab. *Kw.*

G. Garbarini. Organische Quecksilberverbindungen des Methyldiphenylamins [1]). — Die der Diphenylaminverbindung [2]) völlig entsprechende Methylbase bildet eine pulverförmige, weifse, amorphe, unlösliche Masse. Das Acetat ist gelblich, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 128°. Natriumthiosulfat spaltet das Ammoniakquecksilber ab und bildet *p-Mercuriomethyldiphenylamin*, $(C_6H_4.N.CH_3.C_6H_5)_2Hg$ (p), welches aus siedendem Benzol auf Ligroinzusatz in farblosen, spiefsigen Tafeln vom Schmelzp. 138 bis 139° erhalten wird. *Kw.*

C. Häufsermann und Eugen Bauer. Zur Kenntnifs der tertiären aromatischen Amine [3]). — Salpetrige Säure wirkt in gleicher Weise auf rein aromatische tertiäre Amine, wie auf fettaromatische tertiäre Amine, über welch' letztere bereits eine gröfsere Anzahl von Angaben vorliegen [4]). Aus Triphenylamin, in Eisessig gelöst, entsteht mit Natriumnitrit oder beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure (aus Salpetersäure und arseniger Säure) in die alkoholische Lösung *Mononitrotriphenylamin* vom Schmelzp. 140°, welches schon von Herz [5]) aus Triphenylamin und Salpetersäure erhalten worden ist. — *Diphenyl-o-toluidin* wurde dargestellt durch allmähliches Zufügen von 3,5 Thln. o-Chlortoluol zu einer im Wasserstoffstrom auf 240 bis 245° erhitzten Lösung von 1 Thl. Kalium in 15 Thln. Diphenylamin und zweistündiges weiteres Erhitzen auf gleiche Temperatur. Weifse, glänzende, licht- und luftbeständige Nadeln vom Schmelzp. 69 bis 70° aus Alkohol. Siedep. 275° bei 60 mm Druck. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer löslich in Eisessig. Die Base liefert, in der 15 fachen Menge Eisessig gelöst, mit etwas mehr als 1 Mol. Natriumnitrit *Mononitrodiphenyl-o-toluidin.* Goldglänzende Nädelchen aus Alkohol vom Schmelzp. 164 bis 165°. Durch Salpetersäure konnte diese Mononitroverbindung nicht erhalten werden. In 90 proc. Schwefelsäure gelöst, giebt das Diphenyl-o-toluidin mit einer Spur eines Nitrates

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 132—134. — [2]) Vgl. vorangehendes Referat. — [3]) Ber. 31, 2987—2992. — [4]) Störmer, Ber. 31, 2524; vgl. diesen JB., S. 1617 ff. — [5]) Ber. 23, 2537; JB. f. 1890, S. 995.

eine lebhafte Blaufärbung. Trotzdem das Diphenyl-o-toluidin viel empfindlicher gegen Salpetersäure ist als das Diphenylamin, kann es doch nicht ohne Weiteres zum Nachweis der Salpetersäure benutzt werden, weil Nitrite, Chlorate, Chromate, Eisenchlorid u. s. w. eine ähnliche Farbenerscheinung hervorrufen. *Frw.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXVII. *Das Benzylanilin* [1]). — Für die Umsetzung des Benzylanilins mit α-Bromfettsäureäthylester waren gröfsere Verkettungsschwierigkeiten vorauszusehen als bei den früher behandelten secundären Basen. Diese Annahme bestätigte sich durch die geringen Ausbeuten unter den günstigsten Verhältnissen. Es wurden untersucht die α-Brompropion-, -butter-, -isobutter-, -isovalerian- und -phenylessigsäureäthylester. Die Verkettungsproducte konnten nicht isolirt werden. Beim Brompropionsäureester wurde als Nebenproduct *Dibenzylanilin*, $C_6H_5.N(CH_2.C_6H_5)_2$, erhalten. Grofse, glänzende Prismen vom Schmelzp. 70° aus Alkohol. Daraus ist anzunehmen, dafs aufser der Erschwerung der Verkettung das Benzylanilin auch in dem Verkettungsproduct starke Collisionen bewirkt und dafs als Folge derselben das offenbar recht lose gebundene Benzylradical seinen Platz verläfst und mit überschüssigem Benzylanilin das Dibenzylanilin bildet. Aehnliches ist früher bei den Umsetzungen des β-Naphtylamins mit den α-Bromfettsäureestern beobachtet worden. Uebrigens erleidet das Benzylderivat ($X = CH_2.C_6H_5$) im Gegensatz zu den anderen Phenylglycinderivaten leicht schon beim Stehen an der Luft eine Spaltung, bei welcher Benzaldehyd auftritt. *Benzylphenylglycin*, $C_6H_5.N(CH_2.C_6H_5).CH_2.COOH$, entsteht beim sechsstündigen Erhitzen entsprechender Mengen Benzylanilin, Chloressigsäure und Natriumacetat auf 150°. Die Säure wird als Natriumsalz gereinigt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 121 bis 123°. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und in heifsem Ligroin. Die Einwirkung der α-Bromfettsäurebromide auf das Benzylanilin verläuft normal. Mit α-Brompropionsäurebromid entsteht in Aether oder Benzollösung das *α-Brompropionylbenzylanilid*, $Br.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$, aus absolutem Alkohol rhombische Krystalle vom Schmelzp. 78°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Das ausgeschiedene *Benzylanilinbromhydrat*, $C_{13}H_{14}NBr$, stellt grofse Krystalle dar, welche sich bei 193° zersetzen. α-Brombutyrylbromid lieferte das *α-Brombutyrylbenzylanilid*, $C_2H_5.CHBr.CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$,

[1]) Ber. 31, 2672—2677.

ein bei — 22° fest werdendes Oel, das schliefslich aus Alkohol durch Fällen mit Wasser in Krystallen vom Schmelzp. 50 bis 54° gewonnen wurde. In gleicher Weise wurden noch erhalten: *α-Bromisobutyrylbenzylanilid*, $(CH_3)_2.CBr.CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$; blieb ölig. Ferner *α-Bromisovalerylbenzylanilid*, $(CH_3)_2CH.CHBr.CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$, welches aus heifsem 96 proc. Alkohol in schönen, farblosen, meist büschelförmig geordneten Prismen vom Schmelzp. 95 bis 96° krystallisirt. Ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und heifsem Ligroin. *Frw.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilin und seinen Homologen. [D. R.-P. Nr. 97847][1]. — o- und p-Nitrotoluol werden in der Wärme bei etwa 120 bis 180° unvollständig chlorirt (bromirt), und auf das Gemenge von Nitrobenzylchloriden und Nitrotoluolen Anilin oder dessen Homologe einwirken gelassen. Es bilden sich *Nitrobenzylaniline* (mit Wasserdampf nicht flüchtig) und salzsaures Anilin, und daneben findet sich unverändertes, mit Wasserdampf flüchtiges Nitrotoluol vor. Die Nitrobenzylaniline können direct auf Nitrobenzaldehyde verarbeitet werden. Im vorstehenden Verfahren können die Aniline bis zur Hälfte durch kohlensaure oder essigsaure Alkalien, Erdalkalien oder Ammoniak ersetzt werden. *Sd.*

R. Gnehm und E. Blumer. Ueber alkylirte o-Toluidine[2]. — Unter den alkylirten Toluidinen beanspruchen wegen ihres eigenthümlichen Verhaltens die Alkyl-o-toluidine besonderes Interesse. Die dialkylirten o-Toluidine liefern keine Nitrosoverbindungen, vereinigen sich im Allgemeinen nicht mit Diazokörpern, geben beim Nitriren keine p-substituirten Nitrokörper und condensiren sich nicht mit Aldehyden. Die monoalkylirten o-Toluidine ihrerseits unterscheiden sich wesentlich von den Monoalkylanilinen dadurch, dafs sie bei der Condensation mit Aldehyden mit der gröfsten Leichtigkeit Körper der Triphenylmethanreihe liefern. Die Verfasser besprechen die Arbeiten anderer Forscher, welche die Aufklärung des merkwürdigen Verhaltens der Alkyl-o-toluidine bezweckten, und geben dann die folgenden Versuchsergebnisse. *Salze des Methyl-o-toluidins* wurden bisher noch nicht beschrieben. *Salzsaures Monomethyl-o-toluidin*, $C_6H_4\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NH}CH_3.HCl$, entsteht beim kurzen Einleiten von Salz-

---

[1]) Patentbl. 19, 477. — [2]) Ann. Chem. 304, 87—115; vgl. auch Friedländer, diesen JB., S. 1606 ff.

säuregas in die absolut ätherische Lösung der Base als weifser Krystallbrei. Lange, diamantglänzende, zu Büscheln vereinigte Prismen, welche an der Luft leicht zerfliefsen. *Saures oxalsaures Monomethyl-o-toluidin*, $C_6H_4\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NHCH_3} . C_2H_2O_4$, bildet sich beim Zusammengiefsen der alkoholischen Lösungen der beiden Componenten. Kleine, perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol-Aether. *Oxalsaures Monomethyl-o-toluidin*, $(C_6H_4\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NHCH_3})_2C_2H_2O_4$, entsteht entsprechend dem sauren Salz. Kleine, weifse Krystalle aus Alkohol-Aether. *Pikrat des Monomethyl-o-toluidins*, $C_6H_4\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NHCH_3} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus 5 g Base und 9,5 g reiner Pikrinsäure beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten. Grofse, gelbe Prismen aus Alkohol. *Nitroderivate des Monomethyl-o-toluidins.* Löst man 30 g der Base in 600 g Schwefelsäure und läfst man bei — 5° ein Gemisch von 24 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 90 g concentrirter Schwefelsäure zufliefsen, so entsteht ein Gemisch von zwei isomeren Nitroderivaten. Aus Alkohol erhält man zuerst das schön krystallisirende *4-Nitrotoluidin*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NH_2}\overset{[4]}{NO_2}$, vom Schmelzp. 107°, während aus den Mutterlaugen ein aus Ligroin in hellgelben Nadeln krystallisirendes, bei 48° schmelzendes Isomeres erhalten wird. 10 g der ersteren Verbindung lieferten mit 13 g Jodmethyl, 3 g Natronhydrat und 15 ccm Methylalkohol im Rohr bei 120° ein Gemisch von Mono- und Dimethyl-o-nitrotoluidin, aus dem mittelst Natriumnitrit und Salzsäure ein Nitrosamin in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 95° erhalten wird, während aus der Mutterlauge die Dimethylverbindung isolirt werden kann. Nitrirt man 3 g Acetmonomethyl-o-toluid in 12 g concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung mit 1,7 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 3,4 g concentrirter Schwefelsäure, so erhält man *Acetyl-1,2,4-Nitromonomethyl-o-toluidin* in schönen Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 119°. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird daraus das *1,2,4-Nitromonomethyl-o-toluidin*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NHCH_3}\overset{[4]}{NO_2}$, gewonnen. Aus Alkohol rothe, glänzende, langgestreckte Blättchen, aus Ligroin lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 107,5°, mit schwachen basischen Eigenschaften. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Aether, schwer in Ligroin und Alkohol. Die Verbindung ist identisch mit der durch Nitriren von Monomethyl-o-toluidin erhaltenen Nitroverbindung. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_3CH_3NHCH_3NO_2HCl$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrokörpers, wird

durch Wasser sofort, an der Luft allmählich in seine Bestandtheile zerlegt. Das *Pikrat*, $C_6H_3CH_3NHCH_3NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Bestandtheile. Compacte, rothe Prismen. *Nitrosonitromethyl-o-toluidin*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{N}NOCH_3\overset{[4]}{NO_2}$, aus der salzsauren Lösung des reinen Nitromethyltoluidins oder des Methylirungsgemisches durch Natriumnitrit erhalten. Gelbliche Nadeln aus Alkohol oder Ligroin vom Schmelzp. 95°, löslich in Alkohol, Ligroin, Aether und Eisessig und in concentrirter Salzsäure unter theilweiser Zersetzung in den Nitrokörper. *Acetnitromethyl-o-toluid*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{N}CH_3C_2H_3O\overset{[4]}{NO_2}$, entsteht beim Kochen von Nitromethyltoluidin mit Essigsäureanhydrid. Gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 119°, leicht löslich in kaltem, schwer löslich in verdünntem Alkohol. *Bromnitromethyl-o-toluidin*, $C_6H_2\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NH}CH_3\overset{[4]}{NO_2}\overset{[x]}{Br}$, aus Nitromethyl-o-toluidin in Eisessig mit Brom unter Kühlung erhalten. Braungelbe Nadeln aus Alkohol und Ligroin vom Schmelzp. 133°. *Monomethylnitro-o-toluidin*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}N\overset{[2]}{H_2C}H_3\overset{[3]}{NO_2}$?, entsteht in geringer Menge bei der Nitrirung des Monomethyl-o-toluidins neben dem 1,2,4-Nitromonomethyl-o-toluidin, Schmelzp. 48°. *o-Nitro-o-toluidin-p-sulfonsäure*, $C_6H_2\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NH_2}\overset{[3]}{NO_2}\overset{[5]}{SO_3H}$. Man trägt o-Acettoluid langsam in 3 Thle. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt ein, erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, setzt nach dem Erkalten 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure zu und nitrirt mit der theoretischen Menge Salpetersäure und der doppelten Menge Schwefelsäure unter Eiskühlung, dann versetzt man mit etwas Wasser und kühlt mit Eis. Aus heifsem Wasser wird die Sulfonsäure in feinen, gelben, wasserfreien Nadeln erhalten. Versetzt man das zuerst erhaltene Nitrirungsgemisch mit Wasser, erhitzt eine halbe Stunde zum gelinden Sieden und setzt nochmals Wasser zu, so erhält man *1,2,3-Nitrotoluidin* in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 95°. *m-Methyltoluylendiamin*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NH}CH_3\overset{[4]}{NH_2}$, wird aus dem Nitromethyltoluidin durch Reduction mit Zinn oder Zinkstaub gewonnen. Das Sulfat bildet schön weifse, derbe Krystalle; die freie Base ist ein farbloses Oel vom Siedep. 273°. Als m-Diamin bildet die Base Chrysoidin und ist in Toluylenblau und Toluylenroth überzuführen. Mit Formaldehyd entsteht ein Acridinfarbstoff. *Methyltoluylenblau* bildet als Chlorhydrat kupferbraune, metallisch glänzende Blättchen.

1,2,4-Nitrodimethyl-o-toluidin, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{N}(CH_3)_2\overset{[4]}{NO_2}$, entsteht beim Nitriren von Dimethyltoluidin mit Salpetersäure-Schwefelsäure bei 0°. Gelbes Oel, das bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in schönen, gelben Blättchen vom Schmelzp. 192°. *1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NH}CH_3SO_3\overset{[4]}{H}$, entsteht beim Eintragen von Monomethyl-o-toluidin in rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Kühlung und darauffolgendem Erwärmen auf 50°. Prachtvolle, wasserfreie Blättchen oder Tafeln aus heifsem Wasser. Das *Natriumsalz* ist wasserfrei und krystallisirt aus absolutem Alkohol in schön weifsen, kleinen Blättchen. Das *Baryumsalz* bildet kleine, undeutliche Krystalle mit 3 Mol. Wasser. Durch Acetylirung desselben mit Essigsäureanhydrid entsteht *acetmonomethyl-o-toluidinsulfonsaures Baryum*. Flache Prismen. Beim Sulfuriren des *Monomethyl-o-toluidins* mit 3 Thln. Schwefelsäuremonohydrat bei 180 bis 210° entsteht eine mit der eben beschriebenen nicht identische *Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure*, $C_6H_3\overset{[1]}{CH_3}\overset{[2]}{NH}CH_3SO_3\overset{[x]}{H}$, feine, weifse Nädelchen aus heifsem Wasser. Das *Baryumsalz* bildet undeutliche, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Durch Sulfuriren von Acetmonomethyl-o-toluid und Abspaltung des Acetyls mittelst Salzsäure entsteht dagegen die gleiche 1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure. *Dimethyldiamido-di-o-tolylmethan*, $CH_2(C_6H_3.CH_3NHCH_3)_2$, wird erhalten beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von 2 Mol. Monomethyl-o-toluidin und 1 Mol. Formaldehyd. Feine Krystallblättchen, welche rasch gelblich werden und beim Liegen an feuchter Luft eine Blaufärbung annehmen. Schmelzp. 87°. *Frw.*

L. Pesci. Organische Quecksilberverbindungen des Dimethylparatoluidins und des Paratoluidins[1]). — Quecksilber tritt bei Wechselwirkung seiner Salze mit nicht substituirten Anilinen in die Parastellung, bei p-substituirten Anilinen nach der vorliegenden Arbeit in m-Stellung zu CH_3. *3-Quecksilberditoluylen-4-tetramethylmercuridiammoniumacetat*, ($C_{22}H_{30}O_4N_2Hg_2$), wird aus Quecksilberacetat und Dimethyl-p-toluidin aus alkoholischer Lösung in Nadeln vom Schmelzp. 131,5° erhalten, durch Kalilauge wird es in das Ammoniumhydrat in Form mikroskopischer Nadeln vom Schmelzp. 117° übergeführt. Mit alkoholischer Calciumnitratlösung, Chlorcalcium, Brom- und Jodkalium wurden aus dem

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 276—283; Gazz. chim. ital. 28, II, 101—113; vgl. JB. f. 1897, S. 2749.

Acetat das Nitrat (Schmelzp. 131°), Chlorid (159 bis 159,5°), Bromid (149 bis 150°) und Jodid (126°) dargestellt. Aus dem Hydrat der Base wird durch Natriumhyposulfit das an Stickstoff gebundene Quecksilber entfernt. Das entstehende *Quecksilber-dimethyl-p-toluidin* ($C_{18}H_{24}N_2Hg$) wird auch aus 3-Bromdimethyl-p-toluidin durch Natriumamalgam erhalten und liefert mit den entsprechenden Quecksilbersalzen die vorbeschriebenen Verbindungen. Paratoluidin und Quecksilberacetat geben entsprechend das *3-Quecksilberditoluylen-4-mercuridiammoniumacetat* in wasserunlöslichen Blättchen vom Schmelzp. 184°. Das Chlorid bildet prismatische Krystalle vom Schmelzp. 170°. Das Hydrat krystallisirt in gelblichen Blättchen, schmilzt bei 212 bis 213° unter Zersetzung und geht mit Natriumhyposulfit in *3-Quecksilber-p-toluidin* — rechtwinklige Blättchen vom Schmelzp. 156° — über, dessen Darstellung aus Brom-p-toluidin allerdings nicht gelang; die Constitution ist aus der Analogie mit der Tetramethylbase erschlossen. *Kw.*

A. Junghahn. Ueber eine neue Bildungsweise von a-m-Xylylsulfaminsäure [1]). — Nach J. Wagner [2]) entsteht durch Behandeln von Pyridinschwefelsäure mit Anilin das Anilinsalz der Phenylsulfaminsäure, nach Traube [3]) bilden sich Salze der Phenylsulfaminsäure und ihrer Homologen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Anilin und seine Homologen in Chloroformlösung. Verfasser hat eine neue aromatische Sulfaminsäure bei Gelegenheit von Versuchen über die Einwirkung von schwefliger Säure auf a-m-Xylidin erhalten. Erhitzt man das schwefligsaure Xylidinsalz, welches beim Einleiten von schwefliger Säure in Xylidin entsteht und schon an der Luft leicht zersetzlich ist, fünf Stunden lang im Rohr auf 170 bis 180°, so erhält man neben Schwefel das *a-m-Xylidinsalz der a-m-Xylylsulfaminsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3.NH.SO_3H, (CH_3)_2C_6H_3NH_2$. Das gleiche Salz wurde auch nach dem Verfahren von Traube aus a-m-Xylidin in Chloroform mit Schwefelsäurechlorhydrin erhalten. Es krystallisirte in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 170°, war leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, wenig löslich in Aether und unlöslich in Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich das Salz in schwefelsaures und salzsaures Xylidin. Durch Ammoniak entsteht unter Freiwerden von Xylidin das Ammoniumsalz der Xylylsulfaminsäure, das in weifsen, glänzen-

[1]) Ber. 31, 1234—1236; Oesterr. Chemikerzeit. 1, 55—57. — [2]) Ber. 19. 1157; JB. f. 1886, S. 1543 f. — [3]) Ber. 23, 1654; JB. f. 1890, S. 1958 f.

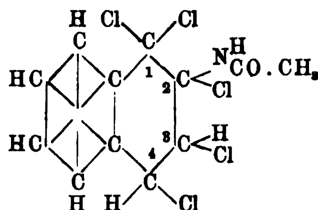
den Blättchen krystallisirt. Aus diesem entsteht durch Baryumchlorid das in glänzenden Blättchen krystallisirende Baryumsalz; durch rauchende Salzsäure die *a-m-Xylylsulfaminsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 . NH . SO_3H$, röthliche Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 170°, ziemlich leicht löslich in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether. *Frw.*

C. Paal. Berichtigung, in Bezug auf freie aromatische Sulfaminsäuren [1]). — Verfasser weist gegenüber der Mittheilung von A. Junghahn [2]) in der Abhandlung „über eine neue Bildungsweise der a-m-Xylylsulfaminsäure", dafs aromatische Sulfaminsäuren in freiem Zustande noch nicht erhalten worden seien, darauf hin, dafs Veröffentlichungen über diesen Gegenstand bereits [3]) vorliegen. *Frw.*

Ad. Claus und O. Jäck. Ueber Chlor- und Bromderivate des β-Naphtylamins [4]). — Beim Bromiren von β-Naphtylaminsulfat in 80 proc. Schwefelsäure mittelst Durchsaugens eines mit Bromdämpfen gesättigten trockenen Luftstromes entsteht *1,6-Dibrom-2-amidonaphtalin*, und zwar treten sofort zwei Bromatome ein, da nach Einwirkung der halben Menge Brom keine Monobromverbindung, sondern nur das bei 121° schmelzende Dibromproduct nachzuweisen ist. Das beim Bromiren in Eisessig erhaltene *1-Brom-2-naphtylamin* wird unter den gleichen Bedingungen nicht weiter bromirt. Auch beim Chloriren in Schwefelsäurelösung entsteht sogleich auf einmal das *5,8-Dichlor-2-amidonaphtalin*, während auf Mono-1-chlor-, bezw. Mono-1-brom-β-Naphtylamin in Schwefelsäurelösung Chlor nicht weiter substituirend einwirkt. Während demnach die Schwefelsäure als Lösungsmittel die Substitution der beiden Halogene in gleicher Weise beeinflufst, ist die Wirkung auf die Stellung der beiden Substituenten eine durchaus verschiedene. Der Stellungsnachweis beim 5,8-Dichlor-2-amidonaphtalin kann dadurch erbracht werden, dafs die Amidogruppe mittelst der Diazoreaction durch Chlor ersetzt wird, wobei *2,5,8-Trichlornaphtalin* (farblose, glänzende, sublimirende Nadeln vom Schmelzp. 69°) erhalten wird. Die Verbindung ist identisch mit dem von Armstrong und Wynne [5]) aus *1-Naphtylamin-4,7-disulfosäure* erhaltenen Trichlornaphtylamin. — *1-Chlor-2-acetnaphtalidtetrachlorid*, Schmelzp. 140 bis 145° unter Zersetzung, wird nahezu quantitativ durch Einleiten von Chlor in die Chloro-

[1]) Ber. 31, 1327. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 27, 1241; **28**, 3160; **30**, 869; JB. f. 1894, S. 2212; f. 1895, S. 1565; f. 1897, S. 1852. — [4]) J. pr. Chem. [2] 57, 1—18. — [5]) Chem. Centr. 60, I, 646.

formlösung des 1-Chlor-2-acetnaphtalids unter Eiskühlung gewonnen. Durch Alkohol verharzt die Verbindung. Daher müssen zur Zersetzung derselben wässerige Laugen verwendet werden. Mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge entsteht eine tiefrothe Lösung, aus der Salzsäure einen citronengelben, flockigen Niederschlag ausfällt. Dieser sublimirt bei 100° zu prachtvollen, gelben, meist federförmig verzweigten Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 120° bräunen, und die in Wasser und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind. Aus geschmolzenem Naphtalin krystallisirt der Körper in goldgelben Krystallblättchen. Wahrscheinlich liegt ein Indenderivat von der Formel $C_9H_5ClO_2$ vor. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, blutrothen Nadeln, das Baryumsalz bildet kupferfarbige Krystallnadeln. — Erwärmt man das *Acetnaphtalidtetrachlorid* mit genau so viel Natronlauge in concentrirter, wässeriger Lösung, dafs gerade 1 Mol. Salzsäure abgespalten werden kann, so entstehen hauptsächlich drei isomere Substanzen, deren Formel noch nicht feststeht, die aber zwei verschiedenen Klassen angehören. Theoretisch können aus dem 1-Chlor-2-acetnaphtalidtetrachlorid:



vier isomere *Dichlor-2-acetnaphtaliddichloride* entstehen unter der Voraussetzung, dafs das sich abspaltende Salzsäuremolekül immer nur von einem Wasserstoffatom und einem Chloratom gebildet werden kann, die zu einander in Ortho- oder in Parabeziehung stehen. Diese vier Isomeren bilden zwei ihrem Verhalten nach wesentlich verschiedene Klassen, indem zwei dieser Verbindungen noch einmal glatt Salzsäure abspalten können, um in das nämliche 1,3,4-Trichlor-2-acetnaphtalid überzugehen (Klasse A), während die beiden anderen nur unter tiefgreifender Zersetzung Salzsäure verlieren (Klasse B). Wirkt nun die Natronlauge auf das Acetnaphtalidtetrachlorid bei 60 bis 65°, so entsteht *Dichlor-2-acetnaphtaliddichlorid* (Klasse A), Schmelzp. 99 bis 100°, und wenig Dichlorid (Klasse B), Schmelzp. 145°, unter Zersetzung. Verläuft dagegen die Reaction mit Natronlauge bei 80°, so wird sehr wenig Dichlorid vom Schmelzp. 99 bis 100°, mehr Dichlorid vom

Schmelzp. 145° und aufserdem ein drittes Dichlorid gebildet, welches der Klasse A angehört und bei 163° schmilzt. Aus den Dichloriden vom Schmelzp. 99 bis 100° und 163°, sowie direct aus dem 1-Chlor-2-acetnaphtalidtetrachlorid (durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure auf einmal) erhält man das *1,3,4-Trichlor-2-acetnaphtalid.* Es bildet farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 220° und wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure in *1,3,4-Trichlor-2-naphtylamin* übergeführt; feine, schneeweifse Nadeln vom Schmelzp. 175°. — Auch das *1-Brom-2-acetnaphtalid* addirt beim Einleiten von Chlor in seine abgekühlte Chloroformlösung vier Atome Chlor und geht in das bei 115° unter Salzsäureentwickelung schmelzende *1-Brom-2-acetnaphtalidtetrachlorid* über. — Das durch weiteres Bromiren des 1,6-Dibrom-2-naphtylamins in Chloroformlösung entstehende *Tribrom-β-naphtylamin* ist wahrscheinlich ein *1,6,4-Tribrom-2-naphtylamin*, da es beim Diazotiren bei 0° und Verkochen in *4,6-Dibrom-1,2-naphtochinon* übergeht. Nur das trockene, aus der Diazotirungslösung abgeschiedene Diazosulfat liefert bei der Umsetzung mit absolutem Alkohol *1,4,6-Tribromnaphtalin.* Das *4,6-Dibrom-1,2-naphtochinon* wird beim Diazotiren des Tribrom-β-naphtylamins und Verkochen der klaren, goldgelben Lösung mit viel Wasser in nahezu berechneter Ausbeute als orangegelber, flockiger Niederschlag erhalten, der in Alkohol, Aether und Chloroform nicht sehr löslich ist und aus Petroläther in glänzenden, gelben Nädelchen oder Blättchen krystallisirt. Die Krystalle schwärzen sich bereits bei 120 bis 130° und schmelzen bei etwa 200° unter vollständiger Zersetzung. Im Rohr bei 120 bis 130° geht das Chinon mit schwefliger Säure in das *4,6-Dibrom-β-hydrochinon* über. Dieses bildet in wässeriger Lösung mit Natronlauge, sowie mit Eisenchlorid unter Grünfärbung Chinhydron und reducirt ammoniakalische Silberlösung. — Das *1,4,6-Tribromnaphtalin* (aus dem Diazosulfat des Tribrom-β-naphtylamins durch Verkochen mit Alkohol) krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln aus Alkohol oder perlmutterglänzenden Blättchen aus Wasser, ist sublimirbar und schmilzt bei 98°. *Frw.*

W. Bruhns. Krystallographische Untersuchung einiger organischen Substanzen [1]). — Nachfolgende, von Erlenmeyer jun. [2]) dargestellte Derivate des *Diphenyläthans* wurden krystallographisch untersucht: *Benzylidenverbindung* und *Chlorhydrat* des *Diphenyl-*

---

[1]) N. Jahrb. Mineral. 1898, II, S. 53—59; Ref. Chem. Centr. 69, II, 751—752. — [2]) Ber. 28, 2522; JB. f. 1895, S. 1408.

oxäthylamins, ein isomeres *Diphenyloxäthylamin* (Schmelzp. 103°), sowie dessen *Chlorhydrat*, ein von letzterem derivirendes *Hydroxylacton*, $C_6H_5-CH-CH(OH)-CO-O-CH-C_6H_5$, sowie die *Desylessigsäure*, $C_6H_5-CO-CH(C_6H_5)-CH_2-COOH$. *Fa.*

Anilidosäuren, Anilide. — R. Blank in Berlin. Verfahren zur Darstellung alphylirter Amidomalonsäuren und deren Ester. [D. R.-P. Nr. 95268][1]. — Chlormalonsäureester liefert mit Anilin (im Verhältnifs von 1 : 2 Mol.) schon in der Kälte glatt *Anilidomalonsäureester* und salzsaures Anilin. Durch Verseifen des Esters erhält man die freie *Anilidomalonsäure* in Nadeln vom Schmelzp. 115°. Wie Anilin verhalten sich auch alle anderen aromatischen Amine. Diamine können so mit 2 Mol. Malonsäure zusammentreten; Benzidin liefert beispielsweise den *Diphenyldiamidomalonsäureester* vom Schmelzp. 137°. Diese Malonsäurederivate sollen zur Darstellung von Indigopräparaten verwendet werden. *Sd.*

Arnold Reifsert. Ueber die Einwirkung des Anilins auf Dioxyweinsäure[2]. — Verfasser wollte durch Einwirkung von Anilin auf Dioxyweinsäure die *Dianilbernsteinsäure*, $COOH.C(:N.C_6H_5).C(:N.C_6H_5)COOH$, erhalten. Diese Verbindung scheint indessen so zersetzlich zu sein, dafs sie nicht isolirt werden kann. Es wurde die ebenfalls unbekannte *Anilidomalonsäure* bezw. deren Anilinsalz als Reactionsproduct gewonnen, wenn freie Dioxyweinsäure mit salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung zusammengebracht wurden, dagegen *Anilidomalonanilsäure* neben dem Anilinsalz der erstgenannten Säure, wenn freies Anilin vorhanden war. Die *Anilidomalonsäure*, $C_6H_5.NH.CH(COOH)_2$, krystallisirt in kleinen, weifsen Nädelchen, welche bei 121° unter heftigem Aufschäumen schmelzen und sich beim Aufbewahren allmählich gelblich färben. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, leicht in warmem Wasser, schwerer in Aether und schwer löslich in Benzol und Ligroin. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung entsteht unter Kohlensäureentwickelung *Anilidoessigsäure*, $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$, derbe Krystalle vom Schmelzp. 125°. Aus dem *Ammoniumsalz der Anilidomalonsäure*, welches glitzernde, weifse Blättchen oder Prismen darstellt, und welches das charakteristischste Salz ist, wurden dargestellt das Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Bleisalz. Eisenchlorid erzeugt mit dem Ammoniumsalz eine tief rothbraune Färbung, die beim Kochen verschwindet. Das Anilinsalz hat die Zusammensetzung

[1]) Patentbl. 19, 26. — [2]) Ber. 31, 382—387.

$C_6H_5 . NH . CH(COO . NH_3 . C_6H_5)_2$ und schmilzt bei 127°. Die Anilidomalonsäure ist auch durch Einwirkung von Anilin auf Chlormalonsäure von R. Blank erhalten worden[1]). Die *Anilidomalonanilsäure*, $C_6H_5 . NH . CH<\begin{smallmatrix}COOH\\CO.NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$, krystallisirt in rosettenförmig vereinigten Nädelchen, welche bei 157° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkalien und deren Carbonaten, sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und unlöslich in Wasser. Die neutrale Ammoniumsalzlösung wird durch Calcium- und Baryumchlorid, Bleinitrat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Ferro- und Kupfersulfat gefällt. Eisenchlorid erzeugt einen tiefgelben Niederschlag, der beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung in Lösung geht. Mit Anilin in wässeriger Lösung entsteht aus der Anilidomalonsäure lediglich das Anilinsalz, nicht aber die Anilidomalonanilsäure. Dafs in dem bei 157° schmelzenden Körper wirklich Anilidomalonanilsäure vorliegt, geht aus der Umwandlung in *Anilidoessigsäureanilid*, $C_6H_5 . NH . CH_2 . CO . NH . C_6H_5$, durch Erhitzen hervor. Letztere Verbindung schmilzt bei 113° und ist zuerst von Wilm und Wischin[2]), später von Meyer[3]) beschrieben worden. *Frw.*

Br. Pawlewski. Neue Methode der Acetylirung von Amidoverbindungen[4]). — Die Acetylirung mit *Thioessigsäure* verläuft leicht und fast augenblicklich und liefert fast reine Producte und theoretische Ausbeuten nach der Gleichung: $R . NH_2 + CH_3 . CO . SH = R . NH . CO . CH_3 + SH_2$. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt: *Acetanilid*, $C_6H_5 . NH . C_2H_3O$, das zweimal aus Alkohol umkrystallisirt bei 115 bis 116° schmolz. Beim Zusammenbringen der Thioessigsäure mit Anilin tritt Erwärmung und reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, worauf alsbald die Masse krystallinisch erstarrt. — *Nitro-m-acetanilid*, $m\text{-}NO_2 . C_6H_4 . NH . C_2H_3O$, aus Metanitranilin und Thioessigsäure durch Erhitzen bis zum Aufwallen erhalten. Die durch Wasser ausgefällte Verbindung schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 154 bis 156°. — *Methylacetanilid*, $C_6H_5 . N(CH_3) . C_2H_3O$, entsteht unter Erwärmung und krystallisirt aus Alkohol in 4 bis 6 cm langen Säulen vom Schmelzp. 102 bis 104°. — *ab-Acetphenylhydrazin*, $C_6H_5NH . NHC_2H_3O$, das nach E. Fischer[5]) durch mehrstündiges Kochen der Base mit dem dreifachen Gewicht von Eisessig erhalten werden kann, entsteht mit Thioessigsäure

[1]) D. R.-P. Nr. 95268; vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 74. — [3]) Ber. 8, 1156. — [4]) Ber. 31, 661—663. — [5]) Ann. Chem. 190, 130.

sofort und schmilzt nach einmaligem Krystallisiren aus Wasser bei 128 bis 130°. — *Diacetbenzidin*, $(C_6H_4NH.C_2H_3O)_2$, ist bei Verwendung von Essigsäure ebenfalls schwer zu erhalten, entsteht aber mit Thioessigsäure sofort in theoretischer Ausbeute. Mit Alkohol und Essigsäure ausgekocht, sintert die Verbindung bei 317 bis 320°, ohne deutlich zu schmelzen. *Acetanthranilsäure*, $o-CO_2H.C_6H_4.NH.C_2H_3O$, kann mit Hülfe von Essigsäure fast gar nicht, mit Thioessigsäure leicht aus Anthranilsäure erhalten werden. Schmelzpunkt nach zweimaligem Krystallisiren aus Alkohol 184 bis 186°. *Frw.*

Julius B. Cohen und Charles Edward Brittain. Einwirkung von Alkalien auf Amide [1]). — Eine Reihe aromatischer Amide bilden mit Natriumalkoholat molekulare Verbindungen, welche von Cohen und Archdeacon [2]) beschrieben sind. Entsprechende Verbindungen entstehen auch aus Amiden und Natrium- oder Kaliumhydroxyd, wenn die unter trockenem Aether gepulverten Alkalien mit den Amiden verrieben und nach rascher Filtration der Ruhe überlassen oder nöthigenfalls im Vacuum eingeengt werden. Die Verfasser haben so folgende Verbindungen erhalten und durch Titration der mit Wasser erhaltenen alkalischen Lösungen analysirt: *p-Acetobromanilidnatriumhydrat*, *p-Acetobromotoluididnatriumhydrat*, *p-Acetobromotoluididkaliumhydrat*, *o-Acetotoluididnatriumhydrat*, *o-Acetobromotoluidid-NaOH*, *o-Acetobromotoluidid-KOH*, *α-Acetonaphtalid-NaOH*, *α-Acetobromonaphtalid-NaOH*, *β-Acetonaphtalid-NaOH*, *β-Acetobromonaphtalid-NaOH*; durch qualitative Versuche wurde die Reaction auch für Acetanilid, Acetjodanilid und p-Acetotoluidid festgestellt. Die (in Aether) leichtest lösliche Verbindung ist die des p-Acetobromotoluidids, sie kann als ätherische Lösung von Aetzkali verwendet werden, um z. B. Glycol aus Aethylenbromid zu erhalten. Jod scheidet aus der Lösung ein Gemisch von Kaliumjodid und Jodat neben einer wohl aus Aether gebildeten kleinen Menge Jodoform ab. Acetylchlorid und Benzoylchlorid liefern Kaliumchlorid neben Acetat und Benzoat und den betheiligten freien Säuren. Falls nicht eine lose Anlagerung der Componenten angenommen wird, dürften die Verbindungen nach folgendem Schema aufzufassen sein:



Kw.

Hermann Kunz-Krause. Ueber das Verhalten einiger synthetisch gewonnener, cyklischer Verbindungen zu rauchender

[1]) Chem. Soc. J. 73, 157—163; Chem. News 77, 57. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 91; JB. f. 1896, S. 1094.

Salpetersäure [1]). — Verfasser hat im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Vitali'sche Reaction [2]) das Verhalten einer Reihe von Aniliden, also Verbindungen, bei welchen das Stickstoffatom nicht, wie bei den Alkaloiden, einen Bestandtheil des Ringes bildet, gegen concentrirte Salpetersäure untersucht. Es wurden jedesmal 0,2 g des Körpers mit 3 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 in einem Porcellantiegel auf siedendem Wasserbade eingedampft. Dabei entzündeten sich die Reactionsproducte beim *Acetanilid*, *p-Chlor-*, *p-Brom-*, *p-Nitro-* und *o-Methylacetanilid* von selbst, die der übrigen untersuchten Anilide jedoch nicht. Aus diesem Verhalten werden folgende Schlüsse gezogen: die den Reactionsproducten des Acetanilids unter den angegebenen Bedingungen zukommende Selbstentzündlichkeit bleibt erhalten, wenn in das Molekül des Acetanilids stark elektronegative Gruppen (Cl, Br, NO_2) in p-Stellung zur Acetamidgruppe oder die CH_3-Gruppe in o-Stellung eintreten; die Selbstentzündlichkeit geht dagegen verloren, 1. wenn elektropositive Gruppen (CH_3, OCH_3, OC_2H_5, OH) oder Salzreste (SO_3Na) oder complicirte Säurereste ($C_6H_5.CH_2.CO$) in p-Stellung zur Acetamidgruppe eintreten, 2. wenn die OH-Gruppe in o-Stellung zur Acetamidgruppe zu stehen kommt, 3. wenn das freie H-Atom der Acetamidgruppe durch CH_3 oder 4. der Acetylrest durch einen anderen Säurerest oder 5. der Benzolkern durch den Naphtalin- oder Chinolinkern ersetzt wird. — Das zu den Untersuchungen benutzte *p-Bromacetanilid* wurde folgendermafsen hergestellt: In eine durch Wärme bewirkte und nach dem Erkalten filtrirte Lösung von 12 g Acetanilid in 2 Litern Wasser wurde eine concentrirte, wässerige Lösung von 14 g Brom eingetragen, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hatte. Der entstandene Niederschlag von p-Bromacetanilid wurde dann noch aus heifsem Wasser umkrystallisirt. *Frw.*

William J. Comstock. Notiz über Doppelsalze der Anilide mit Kupferchlorür und Kupferbromür [3]). — Aus Acetanilid und Kupferchlorür wird in einer Lösung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. starker Salzsäure und 2 Vol. Wasser die Verbindung $C_6H_5NH.COCH_3.HCl.CuCl$ in langen, dünnen, weifsen Prismen gewonnen. Sie löst sich leicht in Alkohol mit etwas Salzsäure, ebenso in Methylalkohol und Aceton, durch längeres Kochen wird die Acetylgruppe abgespalten. Der unscharfe Schmelzpunkt liegt zwischen

[1]) Pharm. Zeitg. 43, 838—840. — [2]) Daselbst, S. 828—831. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 77—79.

140 und 170°. Das entsprechende Hydrobromid verhält sich ähnlich, Schmelzp. 170 bis 195°, beide Salze sind ziemlich beständig, ebenso die HBr-Verbindung mit p-Bromacetanilid. Formacetanilid giebt mit CuBr und HBr anscheinend eine Kupferdoppelverbindung, spaltet sich aber sogleich unter Bildung von Anilindoppelsalz. Formo-p-toluid liefert mit Kupferbromür in Ameisensäure-Bromwasserstoffsäure die sehr zersetzliche Verbindung $(C_6H_4.CH_3.NHCHO)_2HBr + 2CuBr$ in flachen Prismen.
Kw.

L. Prussia. Ueber Quecksilbermetacetin und Quecksilber-α-acetonaphtalid [1]). — Durch Vermischen der heifsen wässerigen Lösungen von *Metacetin* und Sublimat mit Soda wurde die Verbindung $(C_6H_4.OCH_3.N.C_2H_3O)_2Hg$ in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 191 bis 191,5° erhalten. Die meisten Lösungsmittel wirken zersetzend, jedoch löst sie sich in Alkohol mit 20 Proc. Metacetin. Thiosulfat, Kaliumjodid, Ammoniumbromid machen Metacetin frei unter Bildung der Quecksilbersalze und der Alkalien, das Quecksilber ist daher an Stickstoff gebunden. *Acetonaphtalid* giebt entsprechend $(C_{10}H_7N.C_2H_3O)_2Hg$ in rhombischen Blättchen, welche bei 199° erweichen und bei 202° schmelzen. Verbindungen der Componenten mit Quecksilber im aromatischen Kern konnten bislang nicht erhalten werden. *Kw.*

W. J. Matheson und Co., Ltd. in New-York. Verfahren zur Darstellung von Acetanilid oder der Acettoluide. [D. R.-P. Nr. 98070] [2]). — *Acetanilid* und die *Acettoluide* können vortheilhaft durch Einwirkung verdünnter Essigsäure auf die aromatischen Basen unter Druck gewonnen werden. *Sd.*

Nicola Castoro. Acetanilid und Hypochlorite [3]). — Nach Bender soll aus Acetanilid durch Chlorkalk in essigsaurer Lösung ein am Stickstoff chlorsubstituirtes Acetanilid entstehen. Verfasser hat diese Angabe nicht bestätigen können, vielmehr aus Hypochloriten und Acetanilid stets nur p-Chloracetanilid und 1,4-Dichloracetanilid erhalten. *Kw.*

F. Dietze. Ueber den Schmelzpunkt von Gemischen aus Vanillin und Acetanilid [4]). — Es wurden folgende Schmelzpunkte beobachtet. Vanillin mit 50 Proc. Acetanilid schmolz zwischen 62,5 und 88°, mit 40 Proc. zwischen 62,5 und 86°, mit 30 Proc. zwischen 62 und 75,5°, mit 20 Proc. zwischen 62,5 und 73,5° und mit 10 Proc. Acetanilid zwischen 65,5 und 78,0°. *Frw.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 122—129. — [2]) Patentbl. 19, 516. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, II, 312—316. — [4]) Pharm. Centr.-H. 39, 485—486.

William B. Bentley. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromacetanilid [1]). — Ueber das Tribromnitranilin mit symmetrisch vertheilten Bromatomen sind von Körner, sowie von Nölting und Collin einerseits, von Remmers andererseits verschiedene Angaben gemacht, welche eine Nachprüfung veranlafsten. Tribromanilin lieferte mit Acetylchlorid Tribromacetanilid, die weiteren Angaben von Remmers konnten nicht bestätigt werden, insbesondere liefs sich kein Nitroderivat daraus gewinnen. Salpetersäure der Dichte 1,38 lieferte beim Kochen Tetrabrombenzol, Dibromdinitromethan, Bromanil, Oxalsäure und (anscheinend) wenig Pikrinsäure. Dieselben Stoffe in anderen Mengenverhältnissen entstanden bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure oder von concentrirter Säure in Eisessiglösung. Bromanil liefert mit Natriumphenolat in absolut alkoholischer Lösung *Dibromdiäthoxychinon*, in Alkohol von 95 Proc. *Dibromdiphenoxychinon*. Die Aethoxylverbindung entsteht auch aus Bromanil und Natriumäthylat, Natriumcarbonat (wasserfrei), Kaliumacetat oder Silberoxyd in wasserfrei alkoholischer Lösung, dagegen nicht mit Calcium- oder Baryumhydroxyd. Sie krystallisirt aus Alkohol in orangerothen, anscheinend trimetrischen Prismen mit rechteckigen Enden, Schmelzp. 139°. Reichlich löslich in heifsem Aethyl- oder Methylalkohol, weniger in der Kälte; löslich in Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Wasser. Concentrirte Salzsäure ist ohne Wirkung, dagegen reagiren Kaliumhydroxyd, Anilin, sowie Zinkstaub und Eisessig. *Kw.*

N. Rizzo. Ueber die sogenannten Phenylthiohydantoïnsäuren [2]). — Verfasser wies nach, dafs die von Jäger [3]) aus Anilin, Ammoniumrhodanat und Chloressigsäure dargestellte und als eine Phenylthiohydantoïnsäure beschriebene Verbindung in Wirklichkeit die Constitution eines *Carbaminthioglycolsäureanilides*, $H_2N-CO-S-CH_2-CONHC_6H_5$, besitzt. Die Verbindung zeigt nämlich folgendes, gegen die Annahme von Jäger (l. c.) sprechendes Verhalten: Sie besitzt keine sauren Eigenschaften, indem sie in Ammoniak und Alkalicarbonaten unlöslich ist und beim Behandeln mit Natronlauge Ammoniak entwickelt. Sie löst sich auch nicht, wie Jäger angiebt, in Wasser, sondern zersetzt sich mit Wasser nach der Gleichung: $H_2N-CO-S-CH_2-CONHC_6H_5 + H_2O = NH_3 + CO_2 + HS-CH_2-CONHC_6H_5$ in Ammoniak,

[1]) Amer. Chem. J. 20, 472—481. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, I, 356—370. — [3]) J. pr. Chem. [2] 16, 17.

Kohlensäure und Thioglycolsäureanilid. Sie zersetzt sich ferner nicht, wie Jäger (l. c.) angiebt, beim Kochen mit 20 proc. Schwefelsäure in Thioglycolsäure und Phenylharnstoff, sondern unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure in Anilinsulfat, Thioglycolsäure und eine geringe Menge einer nicht näher bestimmten Verbindung. Kocht man die Jäger'sche Verbindung in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff mit Wasser, so erhält man *Thioglycolsäureanilid*, C_8H_9ONS, in Gestalt von kleinen, bei 106 bis 107° schmelzenden, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser und Benzol schwer, in Ligroin sehr schwer löslichen Nädelchen. Dasselbe aus Chloracetanilid und Ammoniumsulfhydrat darzustellen, gelingt nicht, indem dabei bei 165° schmelzendes Thiodiglycolsäureanilid entsteht. Kocht man die Jäger'sche Verbindung aber in Gegenwart von Luft mit Wasser, so oxydirt sich das primär gebildete Thioglycolsäureanilid zu dem bei 160 bis 161° schmelzenden *Dithiodiglycolsäureanilid*, $(S-CH_2-CONHC_6H_5)(S-CH_2-CONHC_6H_5)$. Sowohl aus der Jäger'schen Verbindung, als auch aus dem Thioglycolsäureanilid entsteht durch Behandeln mit Jodmethyl und Natriummethylat das *Methylthioglycolsäureanilid*, $CH_3-S-CH_2-CONHC_6H_5$, welches aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in kleinen, harten, bei 80° schmelzenden Nädelchen oder bei 76° schmelzenden Schüppchen krystallisirt. Bei der Einwirkung von Anilin auf die Jäger'sche Verbindung entsteht endlich symmetrischer *Diphenyl*harnstoff vom Schmelzp. 235°. Hieran anschliefsend, beschrieb Verfasser noch einige synthetische Versuche. Er erhielt durch Einwirkung von Chloracetamid (9,30 g) auf Phenylthiourethan (16,7 g) in Gegenwart von Natronlauge (4 g NaOH in möglichst wenig Wasser) und Alkohol (400 ccm) *Phenylthiourethanacetamid*, $C(=NC_6H_5, -S-CH_2-CONH_2, -OC_2H_5)$, welches aus einem Gemisch von 3 Thln. Aether und 1 Thl. Ligroin in kleinen, bei 93 bis 94° schmelzenden, weifsen, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Ligroin sehr schwer löslichen Nädelchen krystallisirt. Diese Verbindung in eine mit der Jäger'schen isomere umzuwandeln, gelang auf keine Weise. Auch bei der Einwirkung von Chloracetanilid auf Ammoniumthiocarbonat bezw. Xanthogenamid wurde nicht die Jäger'sche Verbindung, sondern stets das oben beschriebene, bei 165° schmelzende Thiodiglycolsäureanilid gewonnen. Schliefslich ergab die Einwirkung von Chloracetanilid auf Baryum- und Ammoniumrhodanat das in kleinen, bei 176° schmelzenden, in Alkohol und siedendem Wasser leicht löslichen Nädelchen krystallisirende

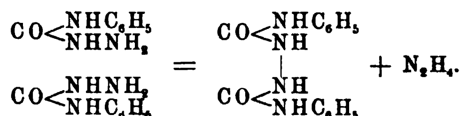
Rhodanacetanilid, C_9H_8NOS, aber auch dieses konnte nicht durch Addition von 1 Mol. Wasser in die gesuchte Verbindung $NH_2-CO-S-CH_2-CONHC_6H_5$ übergeführt werden. *Wt.*

Niccoló Rizzo. Ueber die o-Phenylthiohydantoïnsäure [1]). — Verfasser stellte die Formel der von P. Meyer [2]) beschriebenen *o-Phenylthiohydantoïnsäure* fest, wobei er die Angaben Meyer's über diese Säure bestätigen konnte. Dieselbe entsteht aus Phenylthioharnstoff und chloressigsaurem Ammonium nach der Gleichung: $C(=NH, -SH, -NHC_6H_5) + CH_2ClOOONH_4 = NH_4Cl + C(=NH, -S-CH_2COOH, -NHC_6H_5)$. Während sie sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt, geht sie beim vierstündigen Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 150° in *o-Phenylthiohydantoïn* über und giebt beim Behandeln mit Benzoylchlorid *Benzoylphenylcyanamid*, $N\equiv C-N(-C_6H_5, -COC_6H_5)$, welches aus Alkohol in kleinen, farblosen, bei 124° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Schliefslich versuchte Verfasser noch, den Ester und das Amid der o-Phenylthiohydantoïnsäure durch Behandeln derselben in einer Lösung von alkoholischer Kalilauge mit Monochloressigester bezw. Chloracetamid darzustellen. Die beiden Verbindungen entstehen wahrscheinlich auch dabei zuerst, gehen dann aber sofort unter Abspaltung von Alkohol bezw. Ammoniak in o-Phenylthiohydantoïn über. *Wt.*

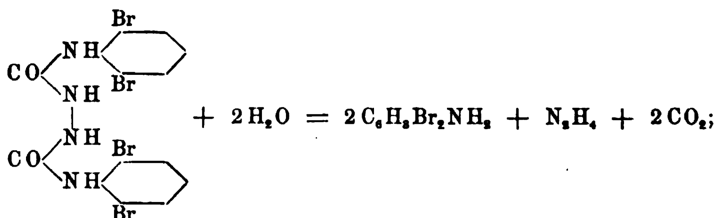
A. Burkhardt. Ueber Phenylsemicarbazid, $CO<^{NHC_6H_5}_{NHNH_2}$ [3]). — Bei der Einwirkung von Säureaziden auf Säurehydrazide entstehen Acidylderivate des *Phenylsemicarbazids*, welches richtiger als *Phenylsemicarbohydrazid* zu bezeichnen ist. Durch Hydrolyse wird aus den Acidylderivaten die freie Base gewonnen. Da diese von Curtius und Hofmann [4]) eingeschlagene Darstellungsweise sehr mühsam und wenig ergiebig ist, so ist die Base nur unvollständig untersucht, und es ist vor Allem nicht bekannt, ob das aus der Base hervorgehende Phenylcarbaminsäureazid, $CO<^{NHC_6H_5}_{N_3}$, ähnliche Umlagerungen giebt, wie die Azide gewöhnlicher Carbonsäuren. Verfasser versuchte zunächst festzustellen, ob Phenylcarbaminsäureazid in Phenylhydrazin übergeführt werden kann, wobei sich Folgendes ergab. *Phenylcarbaminsäureazid* erleidet keine Umlagerung im Sinne der gewöhnlichen Säureazide, $RCON_3$. Wasser verseift im Sinne der Gleichung: $C_6H_5NHCON_3 + H_2O = C_6H_5NHCOOH + N_3H$ zu Stickstoffwasserstoff und Phenyl-

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 68—71. — [2]) Ber. 14, 1660; JB. f. 1881, S. 679. — [3]) J. pr. Chem. [2] 58, 205—233. — [4]) Daselbst [2] 53, 513; JB. f. 1896, S. 924.

carbaminsäure, welch' letztere von selbst in Kohlendioxyd, Wasser und Carbanilid zerfällt. Alkohol liefert aus dem Azid Phenylcarbaminsäureester und Stickstoffwasserstoff nach der Gleichung: $C_6H_5NHCON_3 + C_2H_5OH = C_6H_5NHCO_2C_2H_5 + N_3H$. Weder Phenylhydrazin noch seine Derivate entstanden bei diesen Reactionen. — Das Ausgangsmaterial, das *Phenylsemicarbazid* oder *Phenylcarbaminsäurehydrazid*, konnte erhalten werden: 1. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylurethane: $C_6H_5NHCO_2R + N_2H_5OH = C_6H_5NHCONHNH_2 + ROH + H_2O$. Dabei wurden neben dem gesuchten *Phenylsemicarbazid* auch erhalten das *Carbohydrazid*, $CO{=}(NHNH_2)_2$, das *Carbanilid*, $CO{=}(NHC_6H_5)_2$, und das *Hydrazidicarbonanilid*, $C_6H_5NHCO.HN{-}NH.CONHC_6H_5$. Beim Erhitzen bis gegen 170° geht das Phenylsemicarbazid, wie Harnstoff oder Semicarbazid selbst, unter Diamidabspaltung in die Biuretform über:

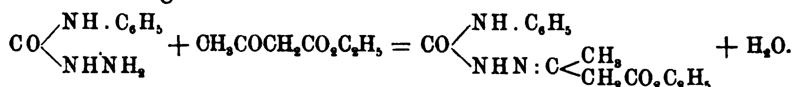


Das so entstehende *Hydrazidicarbonanilid* ist gegen Kalilauge selbst beim Kochen beständig und wird von concentrirter Salzsäure im Rohr erst bei 180° in salzsaures Anilin, Hydrazin und Kohlensäure gespalten. Durch Salpetersäure (nicht durch Chromsäure) wird neben p-Nitroanilin *Azodicarbonanilid*, $C_6H_5.NH{-}CO{-}N{=}N{-}CO{-}NH.C_6H_5$, gebildet, welches durch Zinn und Salzsäure wieder die Hydraziverbindung liefert. Brom bildet aus dem Hydrazidicarbonanilid ein *Tetrabromhydrazidicarbonanilid*. Die Formel desselben wird durch die Hydrolyse mit Säuren bewiesen, wobei sich 2,5-Dibromanilin, Kohlensäure und Hydrazin bilden nach der Gleichung:



2. entsteht Phenylsemicarbazid durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monophenylharnstoff nach der Gleichung: $C_6H_5.NHCONH_2 + N_2H_5OH = C_6H_5.NHCONHNH_2 + NH_3 + H_2O$. Diese

Reaction eignet sich ganz besonders gut zur Darstellung grofser Mengen von Phenylsemicarbazid, da sich die Umsetzung schon in kochender alkoholischer Lösung ziemlich glatt vollzieht. — Auch aus Diphenylharnstoff entsteht mit Hydrazinhydrat Phenylsemicarbazid: $(C_6H_5NH)_2CO + N_2H_5OH = C_6H_5.CONHNH_2 + C_6H_5NH_2 + H_2O$. Die Ausbeute ist indessen gering, da sich die Base von dem Anilin nur schwierig trennen läfst; 3. wird Phenylsemicarbazid durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat erhalten: $C_6H_5.N:CO + N_2H_5OH = C_6H_5.NHCONHNH_2 + H_2O$. Die Umsetzung verläuft sehr heftig, aber es entsteht nur sehr wenig Phenylsemicarbazid, während Hydrazidicarbonanilid und Carbanilid in beträchtlicher Menge gebildet werden. — Das *Phenylsemicarbazid (Phenylcarbaminsäurehydrazid)* condensirt sich mit Acetessigester zu *Phenylcarbaminsäurehydrazinacetessigester* nach der Gleichung:



$$CO\Big\langle{NH.C_6H_5 \atop NHNH_2} + CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 = CO\Big\langle{NH.C_6H_5 \atop NHN:C<{CH_3 \atop CH_2CO_2C_2H_5}} + H_2O.$$

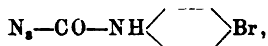
Durch Essigsäureanhydrid wird schon in der Kälte eine Acetylgruppe in den Hydrazinrest der Base eingeführt unter Bildung von *Acetylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5.NH-CO-NHNH.COCH_3$. Mit 1 Aeq. Salzsäure bildet die Base das *salzsaure Phenylcarbaminsäurehydrazid*; andererseits entstehen mit Basen Salze. So wird ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt unter Bildung von *Natriumphenylsemicarbazid*, $C_6H_5.NH-CO-NNaNH_2$. Durch Oxydationsmittel, wie Jod, oder beim Erhitzen für sich geht das Phenylsemicarbazid unter Stickstoffentwickelung in das Hydrazidicarbonanilid über. — Das *Phenylcarbaminsäureazid* wird, wie durch Wasser und Alkohol, auch durch Anilin nicht umgelagert, sondern verseift unter Bildung von Diphenylharnstoff und Stickstoffwasserstoff. Gegen Brom ist das Azid sehr beständig, es wird nur die Phenylgruppe substituirt unter Bildung von *p-Bromphenylcarbaminsäureazid*, $C_6H_4Br.NH-CO-N_3$, welches mit verdünnter Schwefelsäure in Stickstoffwasserstoff und *p-Bromphenylcarbaminsäure* zerlegt wird. Letztere zerfällt von selbst in *p-Bromcarbanilid*, Kohlendioxyd und Wasser. — Auch das *Oxazid*, $N_3CO-CON_3$, welches Verfasser zum Vergleich hergestellt hat, wird durch die Mittel, welche bei den Carbonsäureaziden, $R.CO.N_3$, sonst zu Umlagerungen führen, entweder unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff verseift oder gar nicht angegriffen. — *Zusammenstellung* der Einwirkungsproducte von Hydrazinhydrat auf Phenylcarbaminsäureester, Mono-, Diphenyl-

harnstoff und Phenylisocyanat. Es entstehen beim Erhitzen von Hydrazinhydrat mit:

Phenylcarb-aminsäure-äthylester	Phenylcarb-aminsäure-methylester	Monophenyl-harnstoff	Diphenyl-harnstoff	Phenyl-isocyanat
Phenylsemi-carbazid Schmelzp. 122°	Phenylsemi-carbazid Schmelzp. 122°	Phenylsemi-carbazid Schmelzp. 122°	Phenylsemi-carbazid Schmelzp. 122°	Phenylsemi-carbazid Schmelzp. 122°
Carbohydrazid Schmelzp. 152°	Carbanilid Schmelzp. 235°	Hydrazi-dicarbonanilid Schmelzp. 245°	Anilin	Hydrazi-dicarbonanilid Schmelzp. 245°
	Hydrazi-dicarbonanilid Schmelzp. 245°			Carbanilid Schmelzp. 235°

Das *Phenylsemicarbazid* krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Krystallblättchen vom Schmelzp. 122°. Das *salzsaure Salz* bildet farblose, durchsichtige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, Schmelzp. 215°. — *Phenylsemicarbazidnatrium*, gelbliche Nädelchen, in Alkohol und Wasser leicht löslich. — *Phenylsemicarbazidacetessigäthylester*, kleine, farblose, zu feinen Büscheln vereinigte Nadeln, in Alkohol und Aether leicht löslich, Schmelzp. 151°. — *Acetylphenylsemicarbazid*, farblose, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzp. 169° aus Alkohol, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — *Hydrazidicarbonanilid*, aus heifsem Eisessig bei langsamem Abkühlen lange, farblose Prismen vom Schmelzp. 245°. Hat schwach basische Eigenschaften und ist in allen anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. — *Tetrabromhydrazidicarbonanilid*, kleine Nädelchen, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich; Schmelzpunkt zwischen 215 und 218°. *Azodicarbonanilid*, aus Aceton tiefrothe, büschelförmig vereinigte, anisotrope, kleine Nadeln vom Schmelzp. 182 bis 183°. Der Körper wird durch Reiben stark elektrisch und ist in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in Wasser kaum löslich. *Phenylcarbaminsäureazid*, farblose Blättchen vom Schmelzp. 103 bis 104°. Gegen heifses Wasser ist der Körper sehr beständig. durch Kochen mit Wasser und durch Erhitzen im Rohre wird er vollständig in Kohlendioxyd, Diphenylharnstoff und Stickstoffwasserstoff zerlegt. Durch Kochen mit Alkohol oder Erhitzen im Rohre tritt Zersetzung in Stickstoffwasserstoff und Phenylurethan ein. Wird Phenylcarbaminazid in alkoholischer Lösung gekocht, so

entsteht Carbanilid. Mit äquimolekularen Mengen Brom und Tetrachlorkohlenstoff entsteht beim Kochen *p-Bromphenylcarbaminsäureazid*,



das aus Alkohol bei 126° schmelzende Krystalle bildet und durch kochendes Wasser unter Stickstoffwasserstoffabscheidung in p-Dibromcarbanilid übergeht. — Das zum Vergleich aus salzsaurem Oxalhydrazin und Natriumnitrit hergestellte *Oxazid* schmolz bei 96 bis 97° und war in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen nicht löslich. Bei der Behandlung mit kochendem Wasser bildete sich keine Spur Hydrazinsalz, welches durch Umlagerung entstehen könnte, sondern nur Oxalsäure und Stickstoffwasserstoff. *Frw.*

C. Schall. Ueber das polymere Carbodiphenylimid Weith's[1]). — Bei der Entschwefelung von Sulfocarbanilid entstehen auch geringe Mengen von Triphenylguanidin und Pentaphenylbiguanid, welche beide auch im *Carbodiphenylimid*destillat, anscheinend auf Grund langsamer Dissociation, während der Fractionirung auftreten können. Das halbfeste Destillat liefert nach wiederholtem Behandeln mit viel kaltem, trockenem Ligroin das ölige *Diimid*, welches nach monatelangem Stehen in der Kälte fast völlig mikrokrystallinisch erstarrt. Der feste Körper ist wahrscheinlich identisch mit dem Weith'schen polymeren Carbodiphenylimid. Er ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und schmilzt bei 168 bis 170°. Bei genügender Erhitzung wird öliges *α-Carbodiphenylimid* zurückgebildet. — *Ueber substituirte Phenylhydrazoncarbodiphenylamine (Anilguanidine).* Das Carbodiphenylimid vereinigt sich mit substituirten Phenylhydrazinen bei halbstündigem Zusammenschmelzen gleicher molekularer Mengen bei 160 bis 200°. Mit symmetrischem Monacetylphenylhydrazin entsteht *monacetylirtes Phenylhydrazoncarbodiphenylamin*, $C_{21}H_{20}N_4O$, Schmelzp. 157°. Ueberschüssiges Brom liefert daraus eine Tribromverbindung vom Schmelzp. 227°. Mit symm. Monobenzoylphenylhydrazin entsteht *monobenzoylirtes Phenylhydrazoncarbodiphenylamin*, $C_{26}H_{22}N_4O$, weiſse Krystalle vom Schmelzp. 110 bis 111°. *Frw.*

H. v. Pechmann und Wilhelm Schmitz. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide zweibasischer Säuren[2]). — *Oxanilid* geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in *Vinylidenoxanilid*[3]) über, welches einen Glyoxalinring, also ein fünfgliedriges Ringsystem mit zwei Stickstoffatomen, ent-

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 461—464. — [2]) Ber. 31, 336—337. — [3]) Vgl. Ber. 30, 2791.

hält. Die Versuche, aus den Aniliden anderer zweibasischer Säuren Verbindungen mit ringförmigen Complexen zu erhalten, führten bei dem *Carbanilid* und *Malonanilid* unter Verseifung zu *Acetanilid*. *Succinanilid* lieferte unter den gleichen Bedingungen *Succinanil* in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 150°, also keinen Sieben-, sondern nur einen Fünfring. *Frw.*

E. Giustiniani. Ueber Maleïnsäurederivate einiger aromatischer Amine [1]). — Nach vorläufigen Versuchen wirkt Acetylchlorid auf Maleïnanilsäure und die entsprechenden Toluidinaminsäuren unter Bildung von Monochlorsuccinimiden, Maleïnamiden, Maleïnsäure und Maleïnimiden. *Kw.*

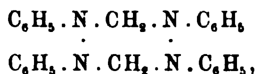
Diamine.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXIV. Aromatische zweisäurige Basen und α-Bromfettsäurebromide [2]). — Verfasser weist nach, dafs die Verstärkung der Collisionen, wie sie bei der Wiederholung desselben Restes im Molekül zu erwarten war, Verkettungsschwierigkeiten veranlafst. Es wurden sehr bemerkenswerthe anormale Fälle beobachtet, die einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der „dynamischen Hypothese“ geben. Als Verkettungsproducte wurden erhalten: *α-Brompropionyldiphenylhydrazin*, $CH_3.CHBr.CO.N(C_6H_5).NH.C_6H_5$, aus Säurebromid und Hydrazobenzol in ätherischer Lösung. Kleine Nadeln aus Benzol und Alkohol vom Schmelzp. 137°. *α-Brombutyryldiphenylhydrazin*, $C_2H_5.CHBr.CO.N(C_6H_5).NH.C_6H_5$, lange, spiefsige Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 123°. *α-Bromisovaleryldiphenylhydrazin*, $(CH_3)_2CH.CHBr.CO.N(C_6H_5)NH.C_6H_5$, farblose, kleine Täfelchen aus heifsem Ligroin, vom Schmelzp. 106°, in Aether leichter löslich als die vorigen Verbindungen; statt des erwarteten α-Bromisobutyryldiphenylhydrazins wurde erhalten *α-Bromisobutyrylanilid*, $C_6H_5.NH.CO.CBr(CH_3)_2$, farblose, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 85°, aus verdünntem Alkohol. — Bei dem Methylendiphenyldiamin waren alle Acidylirungsversuche vergeblich. Es wurde dann *Methylen-di-p-phenetidin*, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$, untersucht, welches aus Phenetidin und Formaldehyd hergestellt und aus Ligroin in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 80° erhalten worden war. Benzoylchlorid lieferte *Benzoylphenetidid*, silberglänzende Blättchen

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 189—192. — [2]) Ber. 31, 3241—3248.

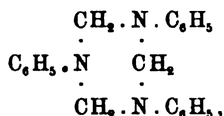
aus wässerigem Alkohol vom Schmelzp. 173°. Brompropionylbromid erzeugte *Brompropionylphenetidid*, $C_{11}H_{14}BrO_2N$, seideglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 138°. Die Acetylirung lieferte sowohl mittelst Acetylchlorid, als Acetylbromid lediglich Phenacetin. — Aus Aethylendiphenyldiamin entstanden: *Di-α-monobromisovaleryläthylendiphenyldiamin*, $[C_6H_5.N.(CH_2)CO.CHBr.CH(CH_3)_2]_2$, farblose Nadeln aus absolutem Alkohol vom Schmelzp. 147°; *Di-α-monobromisovaleryläthylen-di-o-tolyldiamin*, $C_{26}H_{34}Br_2O_2N_2$, Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 203°. *Di-α-monobromisovaleryläthylen-di-p-tolyldiamin*, $C_{26}H_{34}Br_2O_2N_2$, undeutlich krystallinisch, Schmelzp. 109°. *α-Bromisovaleryl-di-α-naphtyläthylendiamin*, $C_{10}H_7N.(.CH_2.CH_2.NH.C_{10}H_7)CO.CHBr.CH(CH_3)_2$ (aus Alkohol), Schmelzp. 223°; *Di-α-monobromisobutyryläthylen-di-β-naphtyldiamin*, $(CH_3)_2CBr.CO.N(C_{10}H_7.CH_2.CH_2N(C_{10}H_7).CO.CBr.(CH_3)_2$, aus Chloroform und Alkohol, Nadeln vom Schmelzp. 201°; *Di-α-monobromisovaleryläthylen-di-β-naphtyldiamin*, $C_{40}H_{30}Br_2O_2N_2$, Nadeln vom Schmelzp. 193°. — Schliefslich wurde noch *Trimethylen-di-p-tolyldiamin*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$, aus Trimethylenbromid und Toluidin durch Erwärmen auf dem Wasserbade als Versuchsmaterial hergestellt, weil die entsprechende Diphenylverbindung nicht krystallisiren wollte. Farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 73°. Dasselbe lieferte: *Di-α-monobrompropionyl-di-p-tolyltrimethylendiamin*, $CH_3.C_6H_4.N.(.CO.CHBr.CH_3)CH_2.CH_2.CH_2.N(CO.CHBr.CH_3).C_6H_4.CH_3$, kleine, seideglänzende Nädelchen aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzp. 127°; *Di-α-monobromisobutyryl-di-p-tolyltrimethylendiamin*, $C_{25}H_{32}Br_2O_2N_2$, Nadeln aus Aether vom Schmelzp. 113°. *Frw.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXV. Formaldehyd und zweisäurige Basen[1]). — 5 g Hydrazobenzol werden in wenig Alkohol gelöst und in der Wärme mit der berechneten Menge 33 proc. Formaldehydlösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich *Dimethylentetraphenyltetrazin*,

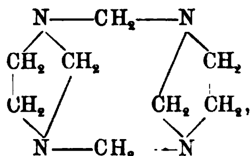


aus. Farblose, tafelförmige Krystalle aus Alkohol und Benzol vom Schmelzp. 200°. Aus Methylendiphenyldiamin und überschüssigem Formaldehyd bildet sich in alkoholischer Lösung *Trimethylentrianilin (Anhydroformanilin)*,

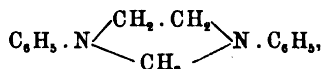
[1]) Ber. 31, 3248—3258.



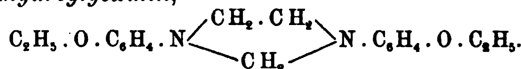
seideglänzende Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 143°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zu farblosen Krystallen vom Schmelzp. 177 bis 178°. Neben dieser Verbindung bildete sich ein isomerer oder polymerer Körper, der bei etwa 200° schmolz. Aus Aethylendiamin und Formaldehyd wurde *Diäthylentetramethylentetramin*,



erhalten, rhombische Pyramiden aus Benzol, vom Schmelzp. 196°. Siedep. 250° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus Aethylendiphenyldiamin und Formaldehyd entsteht in salzsaurer oder alkoholischer Lösung *Diphenyltetrahydroglyoxalin*,



farblose, kleine Blättchen aus 50 proc. Alkohol vom Schmelzp. 124°, destillirt im Vacuum. *Dimethyldiphenyläthylendiamin*, $C_6H_5.(CH_3).N.CH_2.CH_2.N(CH_3)C_6H_5$, entsteht aus Monomethylanilin und Aethylenbromid. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 165°. Die hydrolytische Spaltung des Diphenyltetrahydroglyoxalins führte stets zu abweichenden Ergebnissen, da der fünfgliedrige Ring zu leicht Formaldehyd verliert. In Folge dessen wurde bei der Nitrirung der Base auch *Dinitrosodiphenyläthylendiamin*, $C_6H_5N(NO).CH_2.CH_2.N(.NO).C_6H_5$, erhalten. Grünlichgelbe Krystalle vom Schmelzp. 157 bis 158°. Aus Di-p-äthoxydiphenyläthylendiamin und Formaldehyd in salzsaurer Lösung entstand *p-Diäthoxydiphenyltetrahydroglyoxalin*,



Silberglänzende, farblose Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 214°, leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin und Aceton, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser. — Auf Malonylphenetidid, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 226°, aus Malonester und Phenetidin bei 180°, wirkte Formaldehyd nicht ein, der

erwartete Ringschlufs blieb daher aus. Methylen-di-p-äthoxydiphenyldiamin und Malonsäureäthylester reagirten zwar im Oelbade bei 190°, Ringbildung trat aber nicht ein, sondern es entstand *Malonyldiphenetidid* vom Schmelzp. 226°. Auch bei Diamidoaceton konnte mit Formaldehyd eine Ringschliefsung nicht bewerkstelligt werden. *Frw.*

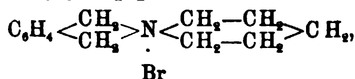
A. Francke. Ueber einige Thionylverbindungen substituirter p-Phenylendiamine [1]). — Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf p-Phenylendiamin in Benzollösung entsteht das Thionyl-p-phenylendiamin und daneben auch das p-Amidothionylanilin [Michaelis und Petow [2])]. Verfasser hat entsprechende Thionylverbindungen der substituirten Phenylendiamine von der Formel $C_6H_4NH_2.NR_2$ auf die gleiche Weise als dunkelrothe, derbe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer erhalten, die von Wasser nur allmählich, von Säuren sofort zersetzt werden und durch Wasser zersetzliche salzsaure Salze bilden. An der Luft gehen sie allmählich in die entsprechenden Thionaminsäuren über. *Thionyl-p-amidodimethylanilin*, $SO:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$, bildet aus Benzol und Petroläther dunkelrothe Krystalle von angenehmem, aromatischem Geruch. Schmelzp. 72°. An der Luft wird durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser die *p-Dimethylaminophenylthionaminsäure*, $HSO_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$, ein gelbliches Krystallpulver, gebildet, welches leicht Schwefeldioxyd abspaltet. Diese Säure wird bequemer durch Einleiten von Schwefeldioxyd in ätherisches Amidodimethylanilin erhalten. In alkoholischer Lösung wird Benzaldehyd addirt. Es entsteht sofort ein weifser Niederschlag, der bei 150° schmilzt, die Formel $HSO_2.N(CHC_6H_5OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$ hat und beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von Alkali in das bei 93° schmelzende *p-Benzylidenamidodimethylanilin*, $C_6H_5CH:N.C_6H_4N(CH_3)_2$, übergeht. [Vgl. Calm [3]).] Wurden gleiche molekulare Mengen Thionylamidodimethylanilin und Dimethylanilin mit der doppelten Menge Chlorzink zwölf Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, so entstand in geringer Menge die Leukoverbindung des Methylenblau, die sich durch Eisenchlorid in Methylenblau überführen liefs. — *Thionyl-p-amidodiäthylanilin*, $SO:N.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$, aus p-Amidodiäthylanilin und Thionylchlorid, bildet prächtige, dunkelrothe, bei 36° schmelzende Krystalle, die in Benzol sehr leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Das Chlorhydrat, ein gelblichweifser Niederschlag, schmilzt

---

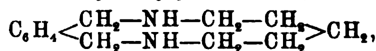
[1]) Ber. 31, 2179—2182. — [2]) Daselbst, S. 984; dieser JB., S. 1601. — [3]) Ber. 17, 2938; JB. f. 1884, S. 1037.

bei 170° und wird durch Wasser zersetzt. Die zugehörige *p-Diäthylaminophenylthionaminsäure*, $HSO_2 . NH . C_6H_4N(C_2H_5)_2$, schmilzt bei 122 bis 124°. — Durch Reduction des von C. Wurster[1]) dargestellten Nitrosomethylbenzylanilins wurde das p-Amidomethylbenzylanilin als gelbliches Oel vom Siedep. 290 bis 295° erhalten. Dieses lieferte mit Thionylchlorid das *Thionyl-p-amidomethylbenzylanilin*, $SO:N.C_6H_4N.(.CH_3)CH_2C_6H_5$, vom Schmelzp. 94°. — In der gleichen Weise wurde aus Amidodiphenylamin das *Thionylamidodiphenylamin*, $SO:N.C_6H_4NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 142° erhalten. — Schliefslich wurde noch aus Amidodinaphtylamin das *Thionyl-α-amidodinaphtylamin*, $SO:N.C_{10}H_6NHC_{10}H_7$, in gut ausgebildeten, rothen Krystallen vom Schmelzp. 120° dargestellt. Diese Verbindung ist die beständigste aller hierher gehörigen Verbindungen. *Frw.*

M. Scholtz. Ueber Xylylendiaminbasen und über ein elfgliedriges Ringsystem[2]). — Aus o-Xylylenbromid und aliphatischen secundären Aminen entstehen zunächst Ammoniumbromide[3]), welche bei weiterer Einwirkung secundärer Basen Abkömmlinge des Xylylendiamins bilden. Verfasser hat auch die Einwirkung von Ammoniak bei erhöhter Temperatur auf diese Ammoniumbromide untersucht und ist so — aber nicht in allen Fällen — zu secundären Basen gelangt, welche durch Wanderung einer Alkylgruppe von einem Stickstoffatom zum anderen entstanden sind. Erhitzt man Xylylenpiperidoniumbromid,



mit concentrirtem Ammoniak im Rohr zehn Stunden lang auf 200°, so erhält man *Pentamethylenxylylendiamin*,



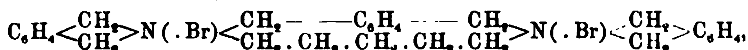
eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei 20 mm zwischen 180 und 182° siedet. Das *schwefelsaure Salz* der Base krystallisirt in schönen Nadeln. Die *Dinitrosoverbindung*, $C_{13}H_{18}N_4O_2$, bildet helle Nadeln, die bei 104° unter Aufschäumen schmelzen. Schüttelt man die Base, in Kalilauge suspendirt, mit Benzolsulfochlorid, so entsteht das *Dibenzolsulfamid* des *Pentamethylenxylylendiamins*,



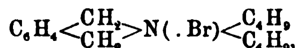
---

[1]) Ber. 11, 523; JB. f. 1879, S. 422 ff. — [2]) Ber. 31, 1700—1707. — [3]) Daselbst, S. 414; dieser JB., S. 1626 ff.

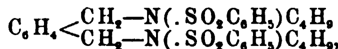
farblose Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 132°, in Kalilauge und Aether unlöslich. Aus 1 Mol. der Base und 2 Mol. Xylylenbromid in Alkohol gelöst wird durch 2 Mol. alkoholischer Kalilauge das *Diammoniumbromid*,



gebildet. Es ist eine sehr hygroskopische Krystallmasse, die an der Luft zerfliefst und in getrocknetem Zustande bei 65° schmilzt. Durch Schütteln mit Chlorsilber entsteht das *Chlorid*, welches ein in Wasser sehr schwer lösliches *Platin*- und *Goldsalz* liefert. Das Platinsalz bildet mikroskopisch kleine Nadeln, das Goldsalz krystallisirt aus Wasser unter geringer Zersetzung in feinen Nadeln. Kalilauge wirkt nicht auf das Dibromid ein, feuchtes Silberoxyd liefert mit ihm eine syrupöse, in Wasser sehr leicht lösliche *Ammoniumbase* von stark alkalischer Reaction. Bromwasser erzeugt ein *Perbromid*, $C_{29}H_{34}N_2Br_6$, krystallinisches, gelbes Pulver. — Aus Xylylendiisobutylammoniumbromid,



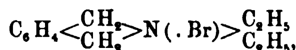
erhält man bei zehnstündigem Erhitzen mit Ammoniak das *Diisobutylxylylendiamin*, $C_6H_4(CH_2.NH.C_4H_9)_2$, ein nahezu farbloses, bei 20 mm Druck zwischen 188 und 190° siedendes Oel. Die Nitrosoverbindung, sowie das Platin- und Golddoppelsalz sind ölig. Das *Dibenzolsulfamid* des *Diisobutylxylylendiamins*,



krystallisirt in glasglänzenden Prismen vom Schmelzp. 157°. Mit o-Xylylenbromid liefert die Base das *Diammoniumbromid*,



dessen hygroskopische Blättchen bei 57° schmelzen. — Aus Xylylendiäthylammoniumbromid,



entsteht beim Erhitzen mit Ammoniak nicht eine secundäre Base, sondern es bildet sich unter Abspaltung des Broms und einer Aethylgruppe *N-Aethyldihydroisoindol*,



Die gleiche Verbindung wurde auch durch Zusammengiefsen einer 33 proc. Aethylaminlösung mit Xylylenbromid in Alkohol erhalten. Die Base stellt ein Oel dar, welches bei 219 bis 220° unzersetzt

destillirt. Das salzsaure Salz bildet schneeweifse, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Das Platinsalz, gefiederte Nadeln, schmilzt bei 192°. Mit Jodmethyl bildet die Base unter heftiger Reaction das Jodmethylat, $C_{10}H_{13}N.CH_3J$, compacte Krystalle vom Schmelzp. 165°. *Frw.*

O. Zwingenberger und R. Walther. Beiträge zur Kenntnifs isomerer Methenylphenyltolylamidine [1]. — von Pechmann hat bei seinen Arbeiten über gemischte Amidine [2] zwei isomere *Benzenylphenyltolylamidine* gefunden, die er trotz ihrer auffallenden Aehnlichkeit wegen einer Abweichung im Schmelzp. von 5° für verschieden hielt. Von anderer Seite wurde dann darauf hingewiesen, dafs diese Amidine nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gleichen Schmelzpunkt haben, mithin identisch sein müfsten. Andererseits konnte aber auch angenommen werden, dafs durch das Umkrystallisiren aus Alkohol eine Umlagerung herbeigeführt worden war, und dafs vor dem Umkrystallisiren die Amidine thatsächlich verschieden waren. Diese Annahme wird durch die folgenden Untersuchungen gestützt. — *Methenylphenyl-p-tolylamidin*, $C_6H_5N{=}CH{-}NH.C_6H_4CH_3$, entsteht aus 10 g Methenyldiphenylamidin und 5,45 g p-Toluidin bei halbstündigem Erhitzen auf 100°. Aus Ligroin krystallisirt der Körper in Nadeln vom Schmelzp. 120°. Das Platindoppelsalz bildet goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 213°, das pikrinsaure Salz gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 178°. In gleicher Weise entsteht das isomere *Methenylphenyl-p-tolylamidin*, $C_6H_5NH{-}CH{=}N.C_6H_4CH_3$, aus 10 g Methenyldi-p-tolylamidin und 5,7 g salzsaurem Anilin. Aus Petroläther mit etwas Alkohol krystallisirt es in schönen, derben Prismen vom Schmelzp. 132°. Das Platindoppelsalz bildet glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 127°, das pikrinsaure Salz feine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 209°. Zur Entscheidung der Constitution der beiden Amidine versuchten die Verfasser, dieselben aus den entsprechenden Formylverbindungen und Basen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid zu erhalten. Dabei wurden jedoch zwei neue Amidine erhalten; aus p-Formtoluid und Anilin entsteht ein bei 98° schmelzendes *Methenylphenyl-p-tolylamidin*, welches aus Petroläther in weifsen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Die gelben, glänzenden Blättchen des Platindoppelsalzes schmelzen bei 207°, das in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirende pikrinsaure Salz bei 196°. Aus Formanilid und

[1] J. pr. Chem. [2] 57, 209—231; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1839. — [2] Ber. 27, 1699; 28, 869; JB. f. 1894, S. 1461; f. 1895, S. 1593.

p-Toluidin wird ein bei 102 bis 104° schmelzendes *Methenylphenyl-p-tolylamidin* gebildet, das ebenfalls aus Petroläther krystallisirt und kleine, derbe Prismen darstellt. Das Platindoppelsalz (gelbe, glänzende Blättchen) schmilzt bei 218°, das pikrinsaure Salz (gelbe, glänzende Nadeln) bei 193°. Diese beiden Amidine unterscheiden sich aufser durch ihren Schmelzpunkt auch durch ihre Löslichkeit in Petroläther. Das bei 98° schmelzende Amidin wurde durch fünfstündiges Erhitzen in Petroläther in das bei 102 bis 104° schmelzende Amidin umgewandelt. Für alle vier Amidine wurden Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen, welche die gleichmäfsige Zusammensetzung dieser Körper bestätigten. — Die Versuche, das *Methenylmethyldiphenylamidin*, $C_6H_5N{=}CH{-}N.(.CH_3)C_6H_5$, das *Methenyläthyldiphenylamidin*, $C_6H_5N{=}CH{-}N.(.C_2H_5)C_6H_5$, das *Methenylacetyldiphenylamidin*, $C_6H_5N{=}CHN.(.COCH_3)C_6H_5$, und das *Methenylbenzoyldiphenylamidin*, $C_6H_5N{=}CH{-}N.(.COC_6H_5)C_6H_5$, darzustellen, waren ohne Erfolg. Mit rauchender Salpetersäure bildet Methenyldiphenylamidin nach zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur *p-Nitranilin*, Schmelzp. 144°, mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht *Methenylphenylamidoxim*, $CH(.NHC_6H_5){=}NOH$, weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 128 bis 129°, beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin *Methenyldiphenylhydrazin*, $C_6H_5NH{-}N{=}CH{-}NHC_6H_5$, schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 90 bis 91°. Mit Phenylisocyanat reagirte das Methenyldiphenylamidin nicht. — Aus Formanilid, Anilin und Phosphortrichlorid und aus Orthoameisenäther und 2 Mol. Anilin entsteht das gleiche *Methenyldiphenylamidin*, $CH(.NHC_6H_5){=}N.C_6H_5$, feine, bei 135° schmelzende Nadeln. Das Platindoppelsalz bildet kleine, hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 228° (unter Bräunung), das Pikrat glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 187°. Das *Methenyl-di-p-tolylamidin*, aus welchem das Methenylphenyl-p-tolylamidin vom Schmelzp. 132° (s. oben) gewonnen wurde, wird aus Orthoameisenäther und 2 Mol. p-Toluidin hergestellt. Das Platindoppelsalz, goldgelbe, glänzende Blättchen, schmilzt bei 211°, sein Pikrat, gelbe, glänzende Nadeln, bei der gleichen Temperatur. — *Methenylphenyl-o-tolylamidin*, $C_6H_5N{=}CH{-}NHC_6H_4.CH_3$, aus Methenyldiphenylamidin und o-Toluidin bei 100° erhalten, schmilzt bei 99 bis 100°. Das Platinsalz (kleine, gelbe Blättchen) hat einen Schmelzp. von 205 bis 206°, das Pikrat (kleine, gelbe Nadeln) von 170°. Das gleiche Amidin entsteht aus Methenyldi-o-tolylamidin und Anilin und ferner aus o-Formtoluid, Anilin und Phosphortrichlorid. Aus Formanilid, o-Toluidin und Phosphortri-

chlorid entsteht dagegen das *Methenylphenyl-o-tolylamidin*, $C_6H_4.(.CH_3)N{=}CH{-}NHC_6H_5$, welches bei 109 bis 110° schmilzt und ein Platindoppelsalz (kleine Blättchen) mit einem Schmelzpunkt von 209 bis 210° und ein Pikrat (gelbe Nadeln) mit einem Schmelzpunkt von 176° liefert. Das *Methenylphenyl-o-tolylamidin* vom Schmelzp. 99 bis 100° geht durch Erhitzen in Petroläther in das Amidin vom Schmelzp. 109 bis 110° über. — Durch die Untersuchung ist nachgewiesen, dafs Methenyldiphenylamidine und p-Toluidin, sowie Methenyldi-p-tolylamidin und salzsaures Anilin isomere Methenylphenyl-p-tolylamidine geben, welche den aus p-Formtoluid und Anilin, sowie Formanilid und p-Toluidin durch Einwirkung von Phosphortrichlorid entstehenden isomer sind. Letztere haben nur eine Schmelzpunktsdifferenz von 4°, zeigen aber in Löslichkeit, Platindoppelsalzen und pikrinsauren Salzen genügend grofse Verschiedenheiten, um als isomer gelten zu können. Die Methenylphenyl-o-tolylamidine aus Methenyldiphenylamidin und o-Toluidin und aus Methenyldi-o-tolylamidin und Anilin sind einander fast ganz ähnlich und mit dem aus o-Formtoluid, Anilin und Phosphortrichlorid hergestellten Amidin identisch. Von dem letzteren weicht das aus Formanilid und o-Toluidin mit Hülfe von Phosphortrichlorid entstehende Methenylphenyl-o-tolylamidin erheblich ab. *Frw.*

H. L. Wheeler und T. B. Johnson. Die Nichtexistenz von vier Methenylphenyl-p-tolylamidinen [1]). — Nach Zwingenberger und Walther [2]) sollen durch Schmelzen von Methenyldiphenylamidin mit p-Toluidin, durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von Methenyldi-p-tolylamidin mit salzsaurem Anilin, durch Umsetzung von Formotoluid, Anilin und Phosphortrichlorid, endlich durch Einwirkung von p-Toluidin und PCl_3 auf Formanilid vier verschiedene Amidine entstehen. Verfasser zeigen nun in Ergänzung des früher gelieferten Nachweises der von den Genannten begangenen Irrthümer, dafs die Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der beschriebenen Körper Gemischen von Methenyldiphenylamidin, Methenylphenyl-p-tolylamidin und Methenyldi-p-tolylamidin zukommen. Das reine Amidin wird am besten aus Phenylformimidomethylester und Toluidin gewonnen, es schmilzt bei 86°. Die fraglichen Amidine krystallisiren für sich in Formen von verschiedenem Habitus, sind aber offenbar isomorph und lassen sich daher erst bei häufiger Wiederholung der Krystallisation aus Petroleumäther trennen. — *Methenylmethylphenylamid-*

[1]) Amer. Chem. J. 20, 853—861. — [2]) Vgl. das voranstehende Referat.

phenylimidin wird gewonnen aus Methylanilin und Methylisoformanilid, oder (am besten) aus Methylanilin, Formanilid und PCl_3; Methenyldiphenylamidin und Jodmethyl liefern (entgegen der Angabe Walther's) dieselbe Verbindung, jedoch in geringer Ausbeute, hellbernsteingelbes Oel vom Siedep. 218,5 bis 219° bei 26 mm Druck, welches bei — 15° nicht erstarrt. Das Chlorid bildet farblose, durchsichtige Rhomboëder oder dicke Tafeln vom Schmelzp. 228°, das Goldsalz schmilzt bei 145°, es krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen, parallel den Kanten gestreiften Platten. *Kw.*

H. L. Wheeler und P. T. Walden. Die Einwirkung von Aminen auf Acylimidoester: Acylamidine [1]). — Eine Reihe von Acylamidinen wurde aus den Acylimidoestern mit Aminen erhalten, ihre Constitution läfst sich jedoch aus dieser Reaction nicht erschliefsen, weil zunächst Zwischenkörper nach Anlagerung der Amine anzunehmen sind. *Benzoylbenzamidin* ist identisch mit dem aus Benzonitril und aus Benzamidin und Benzoësäureanhydrid von Pinner erhaltenen Körper. Es zeigte den Schmelzp. 100° aus Ligroin-Alkohol. Ein Chlorhydrat mit wahrscheinlich 2 Mol. HCl liefs sich nicht rein darstellen, lieferte aber bei 50° ein solches vom Schmelzp. 190° mit 1 Mol. HCl, welches durch Wasser unter Abscheidung von Dibenzamid zerlegt wird. Ein Platinsalz, $(C_{14}H_{12}N_2OHCl)_2PtCl_4$, schmilzt bei 240°. *Benzoyläthylbenzamidin*, aus Benzoylbenzimidopropylester und Aethylamin, durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt, vom Schmelzp. 87 bis 88°, ist identisch mit dem von Lossen aus Aethylbenzamidin und Benzoylchlorid dargestellten Körper. *Benzoylphenylbenzamidin* aus dem Imidoäthylester und Anilin, schmilzt bei 143°, identisch mit der von Beckmann und Sandal erhaltenen Verbindung. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung, Trocknen im Kohlensäurestrom und Aufnehmen in Wasser wurde Dibenzamid erhalten; kalte, verdünnte Natronlauge ist ohne Wirkung. Methyl- oder Aethylanilin lieferte kein Acylamidin, sondern Dibenzamid. *Acetylphenylbenzamidin*, Schmelzp. 138,5°. *Acetyl-p-tolylbenzamidin*, Schmelzp. 136,5°, *Acetyl-m-chlorphenylbenzamidin*, 128 bis 129°; statt eines Chlorids wurde Acetbenzamid erhalten. — *2,4-Xylylbenzamidin* entstand aus Acetylbenzimidoäthylester und Xylidin, Schmelzp. 106°, statt des Acylamidins. *Acetyl-β-naphtylbenzamidin* aus dem Imidoäthylester schmolz bei 137°. *Propionylphenylbenzamidin*, Schmelzp. 138°, liefert mit Salzsäuregas Propionylbenzamid vom Schmelzp.

[1]) Amer. Chem. J. 20, 568—576.

98°, dieses mit warmem, wässerigem Ammoniak Benzamid. — Acetyl-, Propionyl- und n-Butyrylbenzimidoäthylester liefern mit Ammoniak Benzamid, der Butyrylester giebt dagegen mit Anilin *Butyrylphenylbenzamidin* vom Schmelzp. 137°, der Körper mit m-Nitranilin war ölig, ebenso die Producte aus Acetylbenzimidoäthylester und Isobutylamin und aus Propionylbenzimidoäthylester und Allylamin. *Kw.*

Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works in Manchester. Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsproducten des Benzidins. [D. R.-P. Nr. 97101][1]. — Nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 94410[2]) lassen sich auch *Chlorderivate des Tolidins* und auch halogenisirte p-Diamine gewinnen. Man kann auch einen Strom freien Chlors oder Broms durch die in Wasser oder Salzlösungen fein suspendirten, acetylirten p-Diamine leiten, um Halogensubstitutionsproducte zu gewinnen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung von Oxaminsäuren der Benzidinreihe. [D. R.-P. Nr. 95060][3]. — p-Diamine der Diphenylreihe, wie Benzidin oder Tolidin, werden mit Oxalsäure in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels eventuell unter Druck erhitzt. Die auf diesem Wege gewonnene *Amidodiphenyloxaminsäure* ist in Wasser fast unlöslich, bildet ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Ammoniumsalz und liefert eine in Wasser fast unlösliche Diazoverbindung. Analoge Eigenschaften zeigen die entsprechenden Oxaminsäuren aus Tolidin und Dianisidin. Diese Säuren dienen zur Herstellung von Azofarbstoffen. *Sd.*

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

Chemische Werke, vorm. Dr. H. Byk in Berlin. — Verfahren zur Isolirung und Trennung von Phenolen. [D. R.-P. Nr. 100418][4]. — Die Isolirung und Trennung von *Phenolen* und Phenolderivaten beruht auf der Fähigkeit einer Reihe dieser Substanzen, mit vielen anorganischen und organischen Salzen (Chloride, Acetate, Benzoate, Salicylate u. a.) im wasserfreien Zustande Verbindungen einzugehen, in welchen die Phenole die Rolle des Krystallwassers übernehmen. Vielen anderen Phenolen und allen indifferenten Substanzen (Kohlenwasserstoffen) fehlt diese Eigenschaft. Die entstandenen Verbindungen werden durch Wasser wieder zerlegt. *Sd.*

[1]) Patentbl. 19, 376. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1872. — [3]) Patentbl. 19, 2. — [4]) Daselbst, S. 926.

A. Peratoner. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenole und deren Aether. III[1]). — 1. Einwerthige, nicht p-substituirte Phenole, gemeinsam mit G. B. Condorelli. *Phenol* giebt mit Sulfurylchlorid als einziges Einwirkungsproduct *p-Chlorphenol*[2]). Enthält das Sulfurylchlorid Spuren von Chlor, so entstehen aufserdem beträchtliche Mengen von *2,4-Dichlorphenol*. *o-Kresol* liefert mit Sulfurylchlorid *5-Monochlorkresol (2)*, C_7H_7OCl, in prächtigen, langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 48 bis 49°, die in Wasser wenig löslich sind. Der *5-Monochlorkresol-Methyläther* ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche zwischen 212,6° und 214,6° übergeht. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert er *5-Chlormethylsalicylsäure*, $C_6H_3(OCH_3)Cl.COOH$, in farblosen, aus Nädelchen bestehenden Flocken vom Schmelzp. 81 bis 82°. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, mit 2 Mol. Krystallwasser in länglichen, glänzenden Täfelchen. Mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) erwärmt, geht die 5-Chlormethylsalicylsäure in *5-Chlorsalicylsäure* (Schmelzp. 171 bis 172°) über. *m-Kresol* liefert mit Sulfurylchlorid *6-Monochlorkresol (3)*, welches aus Petroleumäther in langen, asbestähnlichen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 52 bis 53° schmilzt und bei 235,9° siedet. Der *Methyläther* siedet bei 215,5 bis 217,5° und giebt bei der Oxydation mit Permanganat *6-Chlor-3-methyloxybenzoësäure*, $C_8H_7O_3Cl$, aus farblosen Nädelchen bestehende Flocken vom Schmelzp. 160 bis 161°. Jodwasserstoffsäure spaltet die Methylgruppe ab und giebt *6-Chlor-3-Oxybenzoësäure* vom Schmelzp. 169 bis 170°. Das aus *Thymol* und Sulfurylchlorid erhaltene *p-Monochlorthymol* schmilzt bei 62 bis 64°[3]). Bei der Oxydation mit Mangansuperoxyd liefert es *Thymochinon*. — *p-Monochlorthymol-Methyläther*, eine bei 251° siedende Flüssigkeit, wird durch 4 proc. Chamäleonlösung nicht oxydirt. — 2. Einwerthige p-substituirte Phenole, gemeinsam mit Carm. Vitale. *p-Bromphenol*, bei gewöhnlicher Temperatur mit Sulfurylchlorid behandelt, liefert *p-Chlorphenol* vom Schmelzp. 37°, *Dichlor-p-bromphenol* entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nicht. *Benzoësaures p-Bromphenol* wird durch Sulfurylchlorid nicht verändert. *p-Kresol* geht durch Einwirkung von Sulfurylchlorid in *Monochlor-p-Kresol* über, dessen Methyläther bei 215 bis 218° siedet und bei der Oxydation mit Permanganat *3-Chloranissäure* liefert. *Isopropylphenol* (Schmelzp. 61°) wird durch Sulfurylchlorid in *3-Mono-*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 197—239. — [2]) Daselbst, 24, I, 238; JB. f. 1894, S. 1372. — [3]) Bocchi (JB. f. 1896, S. 1159) gab 58 bis 60° an.

chlorisopropylphenol, $C_9H_{11}OCl$, übergeführt, welches bei 230 bis 232° siedet und bei —18° noch nicht fest wird. Der ***Methyläther***, ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, siedet bei 246,7 bis 248,7° und liefert bei der Oxydation mit Permanganat *3-Chloranissäure*. *p-Benzylphenol* (Schmelzp. 83°) giebt mit Sulfurylchlorid ein *Monochlor-p-benzylphenol* in Form einer schwach gelblichen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, bei 318 bis 321° unter theilweiser Abspaltung von Salzsäuregas siedenden Flüssigkeit. 3. Brenzcatechin und Pyrogallol. ***Brenzcatechin*** liefert mit Sulfurylchlorid, je nach der Menge des letzteren, entweder *Mono-* oder *Dichlorbrenzcatechin*. Ersteres krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Schuppen vom Schmelzp. 80 bis 81°, die in Wasser sehr leicht löslich, in Petroleumäther fast unlöslich sind. Bei der Methylirung liefern sie Monochlorveratrol. *Dichlorbrenzcatechin* bildet kurze, farblose Nadeln vom Schmelzp. 105 bis 106°. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid liefert es eine geringe Menge *Tetrachlorbenzol* (Schmelzp. 136 bis 137°), beim Methyliren *Dichlorguajacol* (Schmelzp. 71 bis 72°). ***Pyrogallol*** giebt ein Mono-, Di- oder Trichlorderivat, je nachdem es mit 1,2 oder 3 Mol. Sulfurylchlorid behandelt wird. Alle Verbindungen sind in ihrer Krystallform und ihrem sonstigen Verhalten dem Pyrogallol selbst ähnlich. *Monochlorpyrogallol* schmilzt bei 143°, *Dichlorpyrogallol* bei 128°, das schon von Webster[1]) dargestellte *Trichlorpyrogallol* bei 175°, es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. 4. Alkyläther der Phenole, gemeinsam mit G. Ortoleva. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid entsteht aus ***Anisol*** *p-Chloranisol* vom Siedep. 197,7°, aus ***Phenetol*** *p-Chlorphenetol* vom Siedep. 211,6° und Schmelzp. 20°, aus ***o- und p-Kresol-Methyläther***, sowie aus *Thymol-Methyläther* die schon weiter oben beschriebenen chlorirten Aether. ***Guajacol*** reagirt mit Sulfurylchlorid, je nach der Menge des letzteren, unter Bildung von *Mono-*, *Di-* und *Trichlorguajacol*. Das *Monochlorguajacol* ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, bei —18° nicht fest werdendes Oel vom Siedep. 239 bis 241,5°. *Dichlorguajacol* krystallisirt in langen, farblosen, bei 71 bis 72° schmelzenden Nadeln. *Trichlorguajacol* bildet kurze, farblose Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108°. Das *Veratrol* liefert mit Sulfurylchlorid zwei verschiedene Chloride. *Monochlorveratrol*, $C_6H_3(OCH_3)_2Cl_{[1,2,4]}$, ist ein farbloses, an der Luft braun werdendes Oel vom Siedep. 242,4°. *Dichlorveratrol*, $C_6H_2(OCH_3)_2Cl_{2\,[1,2,4,5]}$, bildet kleine, farblose Nadeln

[1]) JB. f. 1884, S. 990.

vom Schmelzp. 85,5 bis 86,5°. 5. Phenole mit Säureradicalen. Aus *Salicylaldehyd*, sowie aus *p-Oxybenzaldehyd* und Sulfurylchlorid entstehen *5-Monochlorsalicylaldehyd* (Schmelzp. 98°) bezw. *3-Monochlor-p-oxybenzaldehyd* (Schmelzp. 148°). 6. Verschiedene Aether des Phenols. Phenyloxyd, $(C_6H_5)_2O$, gab mit Sulfurylchlorid ein zwischen 185 und 290° übergehendes Oel. Der Chlorgehalt der letzten Fraction lag zwischen dem eines Mono- und dem eines Dichlorderivats. *Methylendiphenylenoxyd* (Xanthen), $CH_2-C_6H_4-O-C_6H_4$, lieferte mit Sulfurylchlorid ein krystallisirtes *Dichlorderivat* vom Schmelzp. 148 bis 149°, welches bei der Oxydation mit Chromsäure eine chlorhaltige, in Nadeln vom Schmelzp. 181° krystallisirende Substanz gab, wahrscheinlich ein Derivat des *Xanthons*. *Phenylbenzyläther* ergab mit Sulfurylchlorid ein unter 25 mm Druck zwischen 160 und 175° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel, jedenfalls ein *Trichlorderivat*, da es beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr *Trichlorphenol*$_{[2,4,6]}$ vom Schmelzp. 65° lieferte. Aus *Phenoxyessigsäure* und Sulfurylchlorid entsteht *p-Chlorphenoxyessigsäure*, $C_8H_7O_3Cl$, in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 150 bis 151°, welche durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr in p-Chlorphenol (Schmelzp. 35°) übergeführt werden. — Als Hauptergebnifs der Arbeit ist anzuführen, dafs *Phenole*, welche stark saure Gruppen enthalten, durch *Sulfurylchlorid* nicht oder nur wenig angegriffen werden. Anderenfalls wirkt letzteres einfach chlorirend, und die Chloratome treten zu den Hydroxylgruppen in p-Stellung. *Se.*

F. Bodroux. Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid auf einige Phenole [1]). — Das Phenol wird in kleinen Portionen zu einem Ueberschusse von kaltem Brom gegeben, in dem 1 Proc. Aluminium gelöst ist. Die Reaction tritt sofort unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein. Nach sechs Stunden wird das überschüssige Brom verdampft, der feste Rückstand gesammelt und mit einem geeigneten Lösungsmittel behandelt. Die Reaction wurde bei folgenden Phenolen angewandt: *Phenol.* Das erhaltene *Pentabromphenol*, C_6Br_5OH [2]), bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, weifse, seidenartige Nadeln vom Schmelzp. 225°. *Orthokresol.* Das durch Bromirung entstehende *Tetrabrom-o-Kresol*, $C_6Br_4CH_3.OH$, krystallisirt aus Chloroform und Alkohol in langen weifsen Nadeln vom Schmelzp. 207 bis 208°. *Metakresol.* Sein Tetrabromderivat krystallisirt aus Chloroform in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 756—761; Compt. rend. 126, 1282—1285; 127, 186—188. — [2]) Ann. Chem. 132, 210.

langen, weifsen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzp. 194°. *Parakresol* liefert ebenfalls ein Tetrabromderivat, das aus Chloroform und Alkohol in langen, weifsen Nadeln krystallisirt und bei 198 bis 199° schmilzt. Die Umwandlung dieser vier Phenole in die Bromderivate ist eine vollständige. Die erhaltenen Verbindungen sind in Alkalien löslich. *p-Isobutylphenol* liefert als Product der Bromirung eine graue, feste Masse, die mit einer gummiartigen Substanz durchsetzt ist, und aus der sich *Pentabromphenol* abscheiden läfst. Es wird also hier das Molekül des Isobutylphenols gespalten. *Thymol* liefert ein Product, das aus Alkohol oder Chloroform in langen, seidenartigen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 194° krystallisirt, die in Alkalien in der Wärme löslich sind und aus *Tetra-m-Kresol* bestehen. Bei den Diphenolen liefert die Reaction weniger gute Resultate; *Resorcin* giebt eine schwärzliche, unkrystallisirbare, gummiartige Masse. *Hydrochinon* liefert neben anderen complicirteren Producten auch etwas *Tetrabromhydrochinon*. Bei den Nitroderivaten tritt nur eine theilweise Substitution des Wasserstoffs durch Brom ein. *o-Nitrophenol* liefert *Dibrom-4,6-nitro-2-phenol*, *p-Nitrophenol* *Dibrom-2,6-nitro-4-phenol*. Für die Bromirung der Monophenole in Gegenwart von Aluminiumbromid lassen sich also folgende Regeln aufstellen: Abgesehen von der Hydroxylgruppe können alle Wasserstoffatome des aromatischen Kerns durch Brom substituirt werden. Wenn eine Seitenkette mittelst einer CH-Gruppe oder eines einzelnen C-Atoms mit dem aromatischen Kern verbunden ist, so wird dieselbe bei der Bromirung zerstört und durch ein Bromatom ersetzt. Eine durch die CH_2-Gruppe mit dem Kern verbundene Seitenkette wird nicht abgespalten. Die Bromirung kann daher zur Bestimmung der Constitution von Seitenketten dienen. *Se.*

K. Auwers und A. J. Walker. Ueber Constitution und kryoskopisches Verhalten von o-Cyanphenolen [1]). — Das kryoskopische Verhalten substituirter Phenole in Benzol, Naphtalin u. s. w. hängt bekanntlich [2]) von der Constitution der einzelnen Verbindungen ab. Phenole mit einem zum Hydroxyl orthoständigen negativen Substituenten verhalten sich kryoskopisch normal, während die isomeren Meta- und Paraderivate anormal sind. Demnach müfste das *Salicylsäurenitril (o-Cyanphenol)* kryoskopisch normal sein, während es sich in Wirklichkeit anormal verhält. Um zu entscheiden, ob das o-Cyanphenol zu den desmotropen Körpern gehöre, von denen sich zwei Reihen von Aethern ableiten

[1]) Ber. 31, 3037—3045. — [2]) JB. f. 1895, S. 149; f. 1896, S. 49.

lassen, wurde der *o-Cyanphenol-Benzyläther* sowohl aus dem o-Cyanphenolsilber und Benzyljodid, als auch aus dem o-Cyanphenolnatrium und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Beide Producte waren identisch. Durch weitere chemische und kryoskopische Untersuchung der Derivate des o-Cyanphenols wurde nachgewiesen, dafs bei diesen Verbindungen die Imidoformeln auszuschliefsen sind. Das o-Cyanphenol und seine Derivate sind somit echte Phenole und bilden eine Ausnahme von den sonst für Phenole geltenden kryoskopischen Gesetzmäfsigkeiten; es hängt dies vielleicht mit dem geringen Gewichte der Cyangruppe zusammen. — Das aus Salicylaldoxim gewonnene *o-Cyanphenol* liefert ein bei 139 bis 141° unter Ammoniakentwickelung schmelzendes *Ammoniumsalz* (weifse Krystalle), sein *Silbersalz*, C_7H_4AgNO, ist ein schwerer, weifser Niederschlag. Der oben erwähnte *o-Cyanphenol-Benzyläther*, $C_{14}H_{11}NO$, krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 71 bis 72°. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn *Benzylsalicylaldehyd* durch salzsaures Hydroxylamin in sein Oxim (weifse Blättchen vom Schmelzp. 71,5°) und dieses durch siedendes Essigsäureanhydrid in sein Nitril verwandelt wird. Nach den drei vorstehend beschriebenen Methoden wurde auch der *p-Cyanphenol-Benzyläther*, $C_{14}H_{11}NO$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 94,5°, hergestellt; es entstanden stets identische Producte. Von den Substitutionsproducten des o-Cyanphenols werden folgende beschrieben: Das *5-Bromsalicylnitril*, C_7H_4BrNO, weifse Nädelchen vom Schmelzp. 158 bis 159°, durch Kochen des aus dem 5-Bromsalicylaldehyd hergestellten Oxims mit Essigsäureanhydrid erhalten; das *3,5-Dibromsalicylnitril*, $C_7H_3Br_2NO$, dünne, seideglänzende Nadeln oder derbe Prismen vom Schmelzp. 167 bis 168°, durch Eintropfen von Brom in trockenes, gepulvertes o-Cyanphenol gewonnen; ferner das *5-Mononitrosalicylnitril*, das *3,5-Dinitrosalicylnitril*, sowie das *3-Nitro-5-Bromsalicylnitril*, feine, gelbe, bei 119 bis 120° schmelzende Nadeln, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf 5-Bromsalicylnitril dargestellt. Das *6-Nitrosalicylnitril*, $C_7H_4N_2O_3$, entsteht beim vierstündigen Kochen des nach Lobry de Bruyn[1]) aus alkoholischem Cyankalium und m-Dinitrobenzol gewonnenen *Phenoläthers*, $C_6H_3(OC_2H_5)(CN)(NO_2)$, mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff. Dieses Nitril bildet gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 207 bis 208°. Die noch unbekannte 6-Nitrosalicylsäure war aus dem Nitril nicht

[1]) JB. f. 1883, S. 611.

erhältlich, da bekanntlich die Verseifung aromatischer Nitrile durch orthoständige Substituenten erschwert oder verhindert werden kann. Auf die Resultate der am Schlusse der Abhandlung graphisch und tabellarisch zusammengestellten kryoskopischen Versuche sei verwiesen. *Se.*

R. Oliveri Tortorici. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Nitrosophenole [1]). — Bei der Reaction, welche in ätherischer Lösung bei 0° ausgeführt wurde, entstehen *Dinitrophenole*, deren beide Nitrogruppen zur Hydroxylgruppe in o- und p-Stellung stehen. Als Nebenprodukt entweicht Stickoxydgas. Aus *Nitrosophenol* wurde *2,4-Dinitrophenol* vom Schmelzp. 113 bis 114° erhalten, aus *Nitroso-o-kresol Dinitro-o-kresol* vom Schmelzp. 85 bis 86°. *Nitrosothymol* lieferte das *Dinitrothymol* zunächst nur in Form eines dicken, gelbrothen Oels, welches bei geeigneter Reinigung in Krystalle vom Schmelzp. 55° überging. *Nitrosocarvacrol* wird durch Stickstofftetroxyd in *Dinitrocarvacrol* (gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117°), *2-Nitrosonaphtol (1) (β-Naphtochinonoxim)* in *Dinitronaphtol* (kurze, tiefgelbe Nadeln, unter Zersetzung bei 138° schmelzend) übergeführt. *Se.*

Leo Schwarz. Volumetrische Bestimmung nitrirter Phenolderivate [2]). — Als Grundlage des benutzten Verfahrens dient die Umsetzungsgleichung: $KJO_3 + 5\,KJ + 6\,H$ — Säurerest $= 6\,K$ — Säurerest $+ 3\,H_2O + 6\,J$. Nitrirte Phenole scheiden aus einem Gemenge von Kaliumjodid und Kaliumjodat quantitativ Jod ab. Bei den Tri- und Tetranitroderivaten spielt die Dauer der Einwirkung keine Rolle, dagegen substituiren Dinitroderivate bei zu langem Erhitzen mit den erwähnten Salzen Jod; Mononitroderivate sind aus demselben Grunde nicht bestimmbar. Das gelöste Nitroderivat wird in einer Druckflasche nach Zusatz von Kaliumjodat (geringer Ueberschuſs) im Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Jod muſs vollkommen gelöst sein; es wird mittelst Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister gemessen. Nach dieser Methode wurden die Nitrogruppen in folgenden nitrirten Phenolen quantitativ bestimmt: *Trinitrophenol (Pikrinsäure)*, *2,4-Dinitrophenol*, *Trinitroresorcin (Styphninsäure)*, *2,4-Dinitro-α-Naphtol*, *Trinitro-α-Naphtol*, *3,5-Dinitrokresol*, *2,6-Dinitrothymol*, *2,5,6-Trinitrothymol*, *Dinitrofluoresceïn*, *Tetranitrofluoresceïn*, *3,5-Dinitrosalicylsäure*, *p-Nitrophenoxylessigsäure*. — Tribromphenol und Tetrabromfluoresceïn (Eosin) lieſsen sich auf diese

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 305—310. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 139—153; Wien. Akad. Ber. 107, 167—181.

Art nicht jodometrisch bestimmen. — Die Titration der jodhaltigen Flüssigkeiten mufs gleich nach dem Oeffnen des Reactionsgefäfses vorgenommen werden; Zusatz von Aethylalkohol ist zu vermeiden, da sich alkoholische Jodlösung bei höherer Temperatur und höherem Druck zersetzt und so ein Verlust an freiem Jod entsteht. *Se.*

Alfred Einhorn und Friedrich Hollandt. Ueber die Acylirung der Alkohole und Phenole in Pyridinlösung [1]). — Alkohole und Phenole können nicht nur in Pyridinlösung, sondern auch in Gegenwart anderer tertiärer Basen benzoylirt werden. Die Acylirung der mehrwerthigen Alkohole nach der Pyridinmethode führt häufig zu ganz anderen Producten, wie das Schotten-Baumann'sche Verfahren. Die Brauchbarkeit der Pyridinmethode zur Acylirung einwerthiger Phenole wurde besonders am Guajacol, Eugenol und β-Naphtol geprüft, auch Versuche mit mehrwerthigen Phenolen und deren Carbonsäuren wurden ausgeführt. Das Schotten-Baumann'sche Verfahren führt nach Skraup [2]) meistens zu den höchst benzoylirten Producten, während sich nach dem Pyridinverfahren neben diesen häufig die theilweise acylirten Verbindungen besonders leicht erhalten lassen. Die Pyridinmethode gestattet, in saurer Lösung in der Kälte zu acyliren; bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Lösung von Phenolen in pyridinhaltigem Eisessig bilden sich auffallender Weise quantitativ Acetylverbindungen, aus dem sich zuerst bildenden Benzoylpyridinchlorid und Eisessig entsteht Acetylpyridinchlorid, welches sich dann z. B. mit β-Naphtol zu Pyridinchlorhydrat und Acetylnaphtol umsetzt. Die Acylirung der Phenole kann auch auf die Weise ausgeführt werden, dafs man in Pyridin, welches die berechnete Menge derjenigen Säure enthält, deren Acylverbindung man darstellen will, das betreffende Phenol löst und in der Kälte die berechnete Menge gasförmiges oder in Toluol gelöstes Phosgen zufügt; das Acylirungsproduct scheidet sich dann beim Eintropfen in Wasser direct ab, oder es bleibt im Toluol gelöst. Zur Acylirung werden die Alkohole und Phenole in Pyridin (5 bis 10 Gew.-Thle.) gelöst und das Säurechlorid unter Abkühlen allmählich zugefügt. Die Reactionsmassen werden nach sechs oder mehr Stunden in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetropft, wobei die Acylirungsproducte als bald erstarrende Oele oder direct in festem Zustande ausfallen. Es wurden so dargestellt: Aus Glycerin das *Tribenzoylglycerin*, aus Erythrit *Di-*,

[1]) Ann. Chem. 301, 95—115. — [2]) JB. f. 1889, S. 1356 f. und 1389.

Tri- und Tetrabenzoylerythrit; aus Mannit *Dibenzoylmannit* [Nädelchen vom Schmelzp. 178°] [1]), aus Guajacol *Benzoylguajacol*, aus i-Eugenol *Benzoyl-i-eugenol* [2]), aus Brenzcatechin *Monobenzoyl-* und *Dibenzoylbrenzcatechin*; aus Resorcin *Di-* und *Monobenzoylresorcin*. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Sprit in Blättchen vom Schmelzp. 135 bis 136°, die in Wasser fast unlöslich sind. Aus Pyrogallol lassen sich nach der Pyridinmethode *Mono-* und *Tribenzoylpyrogallol*, aber kein Dibenzoylpyrogallol erhalten; letztere Verbindung (Nädelchen vom Schmelzp. 108°) läfst sich dagegen aus dem beim Erwärmen von 10 g Pyrogallol und 22,2 g Benzoylchlorid erhaltenen Reactionsproducte abscheiden. *Monoacetylpyrogallol* entsteht beim Erwärmen von 10 Thln. Pyrogallol mit 6,23 g Acetylchlorid (1 Mol.), es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 171°. — *Pyrogalloltrikohlensäureäthylester*, $C_6H_3(OCOOC_2H_5)_3$, kleine Prismen vom Schmelzp. 58 bis 60°, läfst sich nach der Pyridinmethode leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Pyrogallol erhalten. Bei der Destillation zerfällt dieser Ester in Kohlensäure, Kohlensäurediäthylester und den Bender'schen Körper $C_6H_3{=}(O)_3{\equiv}C(OC_2H_5)$ [3]), *Pyrogalloldikohlensäureäthylester*, $C_6H_3(OH)(OCOOC_2H_5)_2$, (Tafeln vom Schmelzp. 83°), bildet sich beim Eintragen von Chlorkohlensäureäthylester (1 oder 2 Mol.) in eine Lösung von 5 g Pyrogallol in Pyridin. Die nach dem Pyridinverfahren hergestellte *Tribenzoylgallussäure*, $C_6H_2(OCOC_6H_5)_3COOH$, krystallisirt aus Sprit in glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 191 bis 192°. Nach demselben Verfahren entsteht aus Gallussäuremethylester nur der *Tribenzoylgallussäuremethylester*, $C_6H_2(OCOC_6H_5)_3COOCH_3$, warzenförmige, bei 139° schmelzende Krystallaggregate (Lösungsmittel: Sprit). Bei der Umsetzung aromatischer Amidooxyverbindungen mit einem Säurechlorid (1 Mol.) nach der Pyridinmethode tritt die Amidogruppe zuerst in Reaction, was sich durch die Bildung von *Acetyl-p-amidosalicylsäuremethylester*, $C_6H_3(NHCOCH_3)(OH)(COOCH_3)$, aus p-Amidosalicylsäuremethylester und Acetylchlorid nachweisen läfst. Auf Zusatz von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid zu der Lösung eines Phenols in pyridinhaltigem Eisesssig entstehen stets nur die Acetylphenole. Durch Einwirkung von Phosgen (1,7 g) auf eine Lösung von β-Naphtol (5 g) in Pyridin-Eisessig (5:20) entsteht *Acetyl-β-naphtol*. Nach dem-

---

[1]) Verschieden von dem Meunier'schen Dibenzoylmannit, vgl. JB. f. 1888, S. 1433 f. — [2]) Anstatt Pyridin kann zur Darstellung dieser Verbindung auch Chinolin angewandt werden. — [3]) JB. f. 1880, S. 614.

selben Verfahren lassen sich erhalten: *Propionyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7O(COC_2H_5)$, feine Nädelchen vom Schmelzp. 51°; *i-Butyryl-β-naphtol*, $C_{10}H_7O[CO.CH(CH_3)_2]$, mikroskopisch kleine Nädelchen vom Schmelzp. 43°; *i-Valeryl-β-naphtol*, $C_{10}H_7O(COC_4H_9)$, ein farbloses, unter 20 mm Druck bei 180 bis 184° destillirendes Oel, das in der Kälte zu langen Nadeln erstarrt. Die Darstellung von Formylverbindungen der Phenole nach der combinirten Phosgen-Pyridinmethode gelingt nur bei den Eugenolen, andere Phenole bleiben entweder unverändert, oder bilden ihre Carbonate. So entsteht *Formyleugenol*, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(O.CHO)$, eine farblose, unter 20 mm Druck unzersetzt bei 150° siedende Flüssigkeit, beim Einleiten von Phosgen (5 g) in eine Lösung von Eugenol (3 g) und krystallisirter Ameisensäure (6 g) in Pyridin (30 g). Das analog hergestellte *Formyl-i-eugenol* ist ebenfalls ein farbloses, unter 20 mm Druck bei 155 bis 160° siedendes Oel. Beide Formyleugenole liefern mit Phenylhydrazin *Formylphenylhydrazid* unter Rückbildung der Eugenole. Das nach diesem Verfahren aus o-Kresol hergestellte *o-Kresolcarbonat* krystallisirt aus Sprit in seideglänzenden, bei 60° schmelzenden Nadeln, das ebenso aus β-Naphtol gewonnene *β-Naphtolcarbonat* scheidet sich aus Toluol in atlasglänzenden, bei 178° schmelzenden Blättchen ab. *Se.*

W. Spalteholz. Die Bestimmung von Phenolen in Desinfectionsmitteln bei Gegenwart von Seifen [1]). — Bei Bestimmung des Phenols in Desinfectionsmitteln, welche keine alkalische Reaction zeigen, also die Phenole im ungebundenen Zustande enthalten, was bei *Kreolin*, *Lysol* und dem sogenannten *wasserlöslichen Kresol* der Fall ist, kann bei der Abscheidung des Phenols durch Destillation mit Wasserdampf nach H. Fresenius und C. Makin [2]) der Zusatz einer Mineralsäure unterbleiben. Die Temperatur bei der Wasserdampfdestillation mufs zwischen 200 und 220° liegen, da Oleïnseifen bei höherer Temperatur unter Abspaltung des mit Wasserdampf übergehenden Oleïns zerlegt werden. Das Destillationsproduct wird mit Benzol ausgezogen und die im Benzol gelösten Phenole mit Natronlauge bestimmt. Der Phenolgehalt emulsionsfähiger Kreoline schwankt zwischen 0 und 18 Proc. Auch ganz phenolfreie Kreoline üben nach J. Forster in Folge ihres Gehaltes an in Wasser fein vertheilten Steinkohlentheerkohlenwasserstoffen noch eine sehr deutliche, bacterientödtende Wirkung aus. *Se.*

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 58. — [2]) JB. f. 1896, S. 2284.

Hugo Ditz und Robert Clausen. Ueber eine Neuerung in der Analyse des Lysols, Kreolins und ähnlicher Stoffe [1]). — Die älteren Methoden für die Carbolseifenanalyse von Allen, Bodländer, H. Fresenius und C. Makin [2]), sowie von Spalteholz [3]) werden kritisirt; sodann wird unter Beibringung analytischer Belege folgende Form der *Lysolanalyse* vorgeschlagen: Lysol (5 g) wird in lauwarmem Wasser (100 ccm) gelöst, zur Bindung der Phenole 10 proc. Natronlauge (20 bis 30 ccm) zugesetzt und die Kohlenwasserstoffe durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Aus der vom Aether durch vorsichtiges Erwärmen befreiten Flüssigkeit wird nach dem Neutralisiren mit Salzsäure die Oelsäure durch Baryumchlorid unter Zusatz von Barytwasser als Baryumoleat gefällt, dieses ausgewaschen, durch Salzsäure zersetzt und die Oelsäure gewogen. Die von den Fettsäuren befreiten Kresole sind in der vom Baryumoleat abfiltrirten Flüssigkeit quantitativ als Baryumkresolate vorhanden. Man ermittelt zunächst nach der Bromid-Bromatmethode von Koppeschaar die Brommenge, welche den Gesamtphenolen entspricht, bestimmt dann das Bromadditionsvermögen der durch Ausäthern der angesäuerten Flüssigkeit gewonnenen wasserfreien Phenole und berechnet die Phenolprocente nach der Formel $\frac{100 \,.\, a \,.\, \alpha}{b \,.\, c}$, in welcher bedeutet: a die Brommenge, welche den Gesammtphenolen entspricht, α die Menge der ausgeätherten Phenole, b das Bromadditionsvermögen derselben, c das Lysolgewicht. Nach dieser Vorschrift lassen sich allgemein Gemische von Fettsäuren und Phenole analysiren, wie *Kreolin*, *Sapocarbol*, *Carbolseifen* und ähnliche Präparate. *Se.*

Berthelot. Synthese des Phenols mittelst Acetylen [4]). — *Acetylensulfosaures Kalium* (1 Thl.) liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd (1 Thl.) in einer Wasserstoffatmosphäre auf 180 bis 220° *Phenol*, das nach dem Zersetzen des Reactionsproductes mit Schwefelsäure abdestillirt wird. Der Rückstand wird nochmals mit Kaliumhydroxyd auf 250° erhitzt, wobei sich von neuem Phenol bildet. *Se.*

Franz Peters. Die Eisenchloridreaction auf Phenol [5]). — Einer wässerigen Phenollösung können auf 100 Gew.-Thle. Wasser 2,53 Gew.-Thle. absoluter Alkohol zugesetzt werden, ohne daſs

[1]) Chemikerzeit. 22, 732—734. — [2]) JB. f. 1896, S. 2284. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Compt. rend. 127, 908—911. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1078.

beim Eintropfen von 10 proc. wässeriger Eisenchloridlösung die Bildung der blauvioletten Färbung verhindert wird. Bei Gegenwart von 2,73 Gew.-Proc. Alkohol tritt die Phenolreaction nur noch undeutlich auf; in Lösungen, die mehr Alkohol enthalten, versagt sie, wie bereits von O. Hesse [1]) nachgewiesen, vollständig. *Se.*

J. Walter. Die Ursache der Rothfärbung der Phenole, besonders der Carbolsäure [2]). — Gegenüber der Angabe Fabiani's [3]), dafs die Rothfärbung der Carbolsäure durch Kupfersalze in Gegenwart von Ammoniak erfolgt, kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs die Rothfärbung nicht nur der Carbolsäure, sondern auch der zweiatomigen Phenole, des Resorcins und des Hydrochinons, durch die Einwirkung des im Flaschenglas enthaltenen Eisenoxydulsalzes bedingt ist. Dasselbe oxydirt sich an der feuchten Luft und bildet dabei Wasserstoffsuperoxyd, welches die Oxydation der Phenole und somit die Rothfärbung bewirkt. Das Licht beschleunigt die Reaction. Als Gegenmittel empfiehlt Verfasser die Aufbewahrung der Phenole in dunklen, inwendig mit Paraffin überzogenen Flaschen. *Tit.*

L. de Koningh. Ueber die Bestimmung der Carbolsäure [4]). — Die Bestimmung der *Phenole* nach Koppeschaar leidet an dem Uebelstande, dafs oft das ölige Tribromkresol Brom zurückhält. Zur Vermeidung dieses Fehlers giefst man die Flüssigkeit so gut wie möglich von dem Niederschlage ab, löst ihn in etwas Alkohol und fällt ihn mit 20 proc. Jodkaliumlösung wieder aus. *Gthr.*

Karl E. Smith. Werthbestimmung von roher Carbolsäure [5]). — Die Arbeit enthält eine schnell und leicht ausführbare Methode, mit Hülfe der Koppeschaar'schen Bromlösung den Gehalt roher Carbolsäure an *Phenol und Kresol* zu bestimmen. 1 g der Probe wird in Wasser gelöst, zu 100 ccm aufgefüllt, und zu 2 ccm der filtrirten Lösung werden 10 ccm Wasser, 12 ccm $^1/_{10}$-Normal-Bromlösung und 2 ccm Salzsäure zugesetzt, nach dem Umschütteln 2 ccm Jodkaliumlösung hinzugefügt und mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titrirt. Sind gröfsere Mengen Kresol vorhanden, so färbt sich, wahrscheinlich durch den Zerfall eines Additionsproductes von Tribromkresol mit Brom oder Jod, die Lösung von Neuem gelb. Man titrirt nun so lange mit Thio-

---

[1]) Ann. Chem. 182, 161. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 20, 706—707, 720—721, 736—737. — [3]) Pharm. Post 24, 2, 25 u. 105. — [4]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 10, 187—188; Ref. Chem. Centr. 69, II, 393. — [5]) Amer. J. Pharm. 70, 369—378.

sulfatlösung weiter, bis selbst nach kräftigem Umschütteln die Gelbfärbung sich nicht von Neuem einstellt. Aus einer empirisch festgestellten Tabelle läfst sich aus der Menge der verbrauchten Thiosulfatlösung der Gehalt an Phenol und Kresol berechnen. *Gthr.*

C. Chabrié. Trennung der natürlichen organischen Verbindungen und der Flüssigkeiten von festen Körpern [1]). — Die Arbeit enthält Angaben über einen Apparat, der die quantitative Trennung von flüchtigen, flüssigen und festen Stoffen ermöglicht. Im unteren Theile des Halses eines gewöhnlichen Fractionirkölbchens ist ein nach unten conisch verlaufendes Glasrohrstück eingeschmolzen, das eine perforirte Glaskugel abschliefst. Während bei der Destillation etwa mitgerissene feste Stoffe sich am conischen Glaseinsatz festsetzen, können Dämpfe leicht entweichen. — Der Apparat eignet sich besonders bei der *Phenolbestimmung* zum Abdestilliren des Alkohols vom Tribromphenol unter vermindertem Druck. *Gthr.*

B. Grützner. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf wässerige Phenollösung [2]). — Wenn eine 5 proc., bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilberchlorid gesättigte Phenollösung zum Sieden erhitzt wird, so scheiden sich nach dem Erkalten glitzernde Kryställchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. Es entsteht so das *Oxyphenylquecksilberchlorid*, $C_6H_4(OH)(HgCl)$, ein Phenol, bei welchem für ein Wasserstoffatom im Kern der Metallsalzrest HgCl eingetreten ist, nach der Gleichung: $C_6H_5.OH + HgCl_2 = HCl + C_6H_4.OH.HgCl$. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, bei andauerndem Kochen mit Wasser wird sie unter Abscheidung von Quecksilberchlorür zersetzt. In alkalihaltigem Wasser ist sie leicht löslich, durch salzsäurehaltiges Wasser wird sie beim Kochen in Phenol und Quecksilberchlorid gespalten. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 210° gefunden. Denselben Körper hat O. Dimroth [3]) aus dem Reactionsproducte zwischen Phenol und Quecksilberacetat nach Umwandlung des zuerst erhaltenen Acetats in Chlorid als Nebenproduct gewonnen und als *p-Oxyphenylquecksilberchlorid*, $OH.C_6H_4.HgCl$ (Schmelzp. 219 bis 220°), bezeichnet. *Se.*

P. Cazeneuve und Albert Morrel. Einige gemischte Phenylalkylkohlensäureäther [4]). — Diese Aether entstehen beim Erhitzen

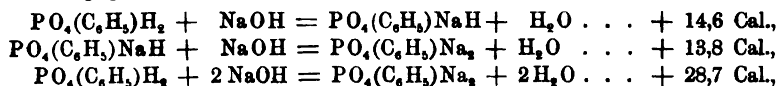
---

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 6, 138—142; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1309. — [2]) Arch. Pharm. 236, 622—626. — [3]) Ber. 31, 2154. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 767—771; Compt. rend. 127, 111—113.

von Phenylcarbonat mit dem entsprechenden Alkohol und Harnstoff oder Pyridin. *Phenylmethylkohlensäureäther. Phenylcarbonat* (1 Mol.) und Harnstoff (1 Mol.) werden 48 Stunden lang mit 600 ccm Methylalkohol erhitzt und die alkoholische Lösung mit alkalihaltigem Wasser verdünnt; das sich hierbei ausscheidende gelbe Oel wird mit Wasser gewaschen und rectificirt. Es bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 190 bis 200° und dem spec. Gew. 1,1607 bei 0°. — *Phenyläthylkohlensäureäther.* Darstellung wie oben. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Fruchtgeruch. Siedep. 202 bis 210°. Specifisches Gewicht bei 0°: 1,1228. *Phenylpropylkohlensäureäther.* Siedep. 210 bis 220°, spec. Gew. 1,0756 bei 0°. — *Phenylisopropylkohlensäureäther.* Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 220°. — *Phenylisobutylkohlensäureäther* aus Phenylcarbonat, Methylpropanol-2,3 (Siedep. 108°) und Pyridin. Farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 220 bis 225°; spec. Gew. 0,9941 bei 0°. — *Phenylisoamylkohlensäureäther*, aus Phenylcarbonat, Pyridin und primärem Isoamylalkohol, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 220°. — *Phenylallylkohlensäureäther.* Farblose, unangenehm riechende, unter 70 mm Druck bei 130° siedende Flüssigkeit. *Se.*

E. Barral. Ueber die Chlorderivate des Phenylcarbonats [1]. — *Phenylcarbonat*, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wird in Gegenwart von etwas Jod mit Chlor zusammengebracht. Hierbei bilden sich weiße, seidenartige Nadeln von *Dichlorphenylcarbonat*, $CO(OC_6H_4Cl)_2$, die bei 142° schmelzen und in Wasser unlöslich, aber in heißem Benzol und heißem Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man Monochlorphenolkalium. Beim directen Einleiten von Chlor in Phenylcarbonat bei Anwesenheit von Jod oder Antimonpentachlorid entstehen chlorhaltige Verbindungen, die über 142° schmelzen. *Se.*

G. Belugou. Neutralisationswärme der Phenylphosphorsäure [2]. — Bei der Neutralisation eines Moleküls *Phenylphosphorsäure* in 6 Liter Wasser mit Natronlauge ergeben sich folgende Umsetzungsgleichungen und Wärmemengen:



$$PO_4(C_6H_5)H_2 + NaOH = PO_4(C_6H_5)NaH + H_2O \ldots + 14{,}6 \text{ Cal.},$$
$$PO_4(C_6H_5)NaH + NaOH = PO_4(C_6H_5)Na_2 + H_2O \ldots + 13{,}8 \text{ Cal.},$$
$$PO_4(C_6H_5)H_2 + 2\,NaOH = PO_4(C_6H_5)Na_2 + 2\,H_2O \ldots + 28{,}7 \text{ Cal.},$$

wobei also die letzte Anzahl Calorien gleich der Summe der bei den zwei vorhergehenden Versuchen gefundenen Wärmeeinheiten ist. *Se.*

[1]) Compt. rend. 126, 908—909. — [2]) Daselbst, S. 1575—1576.

W. Autenrieth und Zoltán v. Vamóssy. Ueber das Verhalten der Phosphorsäurephenolester im Thierkörper[1]). — Die zu diesen Thierversuchen benutzten neutralen Phosphorsäureester werden, nach dem Verfahren von Autenrieth[2]), durch Schütteln der alkalischen Lösung der Phenole mit Phosphoroxychlorid, dargestellt. Das *Triphenylphosphat* ist eine fast ungiftige Substanz, welche im Organismus zum grofsen Theile in *Phenol* und *Diphenylphosphorsäure* gespalten wird. Bei Einführung grofser Mengen wird ein bedeutender Theil Triphenylphosphat nicht resorbirt und findet sich dann unverändert in den Fäces vor. Die Diphenylphosphorsäure erleidet im Thierkörper keine weitere Veränderung, doch gelang ihre Synthese aus Phenol und Phosphorsäure bei Verfütterung dieser Stoffe nicht. Bei gleichzeitiger Eingabe von phosphorsaurem Natrium werden grofse Mengen Phenol (6 g täglich) von Hunden vertragen, indem sich im Körper das ungiftige Alkalisalz einer phenylirten Phosphorsäure bildet. — *Tri-p-chlorphenylphosphat*, $OP(OC_6H_4Cl)_3$, welches sich durch Schütteln der alkalischen Lösung von p-Chlorphenol mit Phosphoroxychlorid in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 100° erhalten läfst, wird im Thierkörper in Monochlorphenol und *Di-p-chlorphenylphosphorsäure*, $OP(OC_6H_4Cl)_2OH$, vom Schmelzp. 130° gespalten. Ebenso wie die Diphenylphosphorsäure wird auch diese Säure aus ihrer wässerigen Lösung durch concentrirte Salzsäure in Krystallen abgeschieden. — Die neutralen Phosphorsäureester der Phenole werden also im Organismus so gespalten, dafs als das eine Spaltungsproduct stets eine diphenylirte Phosphorsäure von der allgemeinen Formel $OP(OR)_2OH$ entsteht. *Se.*

A. J. J. Vandevelde. Untersuchungen über die Phenoxyessigsäure (III. Mitheilung). Das Phenoxyacetat des Phenyls und seine Verbindungen mit Brom[3]). — *Phenoxyacetylchlorid*, $C_6H_5O.CH_2.COCl$, wird erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (145 g) auf Phenoxyessigsäure (100 g) als eine farblose Flüssigkeit, die bei 225 bis 226° siedet. — Das *Phenoxyacetat des Phenyls*, $C_6H_5O.CH_2.COOC_6H_5$, erhält man aus dem oben erwähnten Chlorid und Phenol oder aus Phenoxyessigsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid als ein krystallinisches Pulver, das von organischen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Beim Kochen mit Natronhydrat entsteht aus ihm Phenoxyessigsäure, mit Phenylhydrazin das *Phenoxyacetylphenylhydrazid* vom Schmelzp. 180°. —

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 440—448. — [2]) JB. f. 1897, S. 2738. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 223—237.

Phenoxyacetat des p-Bromphenyls, $C_6H_5O.CH_2.COOC_6H_4Br$, wird dargestellt aus p-Bromphenol und Phenoxyacetylchlorid, es bildet weifse, in Wasser unlösliche Krystalle vom Schmelzp. 98°. Mit Phenylhydrazin liefert diese Verbindung ebenfalls das *Phenoxyacetylphenylhydrazid*. — *p-Bromphenoxyacetylchlorid*, $C_6H_4BrO.CH_2.COCl$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Bromphenoxyessigsäure als eine bei 259° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte zu einer butterartigen, bei ungefähr 42° schmelzenden Masse erstarrt. — *p-Bromphenoxyacetat des Phenyls*, $C_6H_4BrO.CH_2.COOC_6H_5$, wird erhalten aus Phosphoroxychlorid, Bromphenoxyessigsäure und Phenol oder durch Einwirkung von Brom auf das Phenoxyacetat des Phenyls und krystallisirt aus Alkohol in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 73°. *p-Bromphenoxyacetylphenylhydrazid*, $C_6H_4BrO.CH_2.CO.NH.NHC_6H_5$, bildet sich beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit vorstehender Verbindung in weifsen, bei 174° schmelzenden Krystallen. *Se.*

Karl Goldschmidt. Phenolsulfonsäure und Formaldehyd[1]. — Phenolsulfosaures Natrium wird mit starker Salzsäure und Formaldehyd im Ueberschufs erhitzt; der entstandene Niederschlag in geeigneter Weise mit heifsem Wasser, kalter Natronlauge, kochender Salzsäure und Alkohol behandelt. Es entsteht so das Anhydrid eines Dialkohols des Phenols; die Sulfogruppe ist gegen die Gruppe CH_2OH ausgetauscht worden. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge und Lösen des Rückstandes in Salzsäure geht dieses Anhydrid in den *Dialkohol des Phenols*, $(C_8H_{10}O_3)_n$, ein weifses, amorphes, unlösliches Pulver, über. *Se.*

Gautrelet. Das Hydrargyrol, ein neues Antisepticum[2]. — — Das Quecksilbersalz der *p-Phenolsulfosäure* wird unter dem Namen „*Hydrargyrol*“ als ausgezeichnetes Antisepticum empfohlen. Zu seiner Gewinnung werden 100 g reines Phenol mit 105 g concentrirter Schwefelsäure vermischt, acht Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt, mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Das Filtrat wird mit einem geringen Ueberschufs frisch gefällten Quecksilberoxyds versetzt, auf 100° erwärmt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Es hinterbleiben braunrothe Schuppen und Krusten vom spec. Gew. 1,85, die neutral reagiren, in absolutem Alkohol unlöslich sind und mit Wasser und Glycerin rubinrothe Lösungen geben. Alkaloide und basische Toxine werden durch Hydrargyrol gefällt,

[1]) Chemikerzeit. 22, 420. — [2]) Les Nouveaux Rémèdes 1897, S. 717; Ref. Pharm. Centr.-H. 38, 888—889.

Albumin jedoch nicht. Durch Eisen und die übrigen Metalle dieser Gruppe bleiben seine Lösungen unverändert; Essigsäure und verdünnter Alkohol zersetzen dieselben. — Der Verfasser berichtet schliefslich über die desinficirenden und toxischen Eigenschaften des neuen Quecksilberpräparates. *Gthr.*

Francesco Zanardi. Silbersulfophenolat[1]. — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre[2] aus anderer Quelle berichtet. *Se.*

Raphael Meldola und Frederik Henry Streatfield. Beiträge zur Chemie der Phenolderivate[3]. — Läfst man auf Phenol in essigsaurer Lösung 1 Mol. Brom einwirken und nitrirt das so erhaltene Product, so entsteht immer ein Gemisch von *4-Brom-2-nitrophenol* und *2-Brom-4:6-dinitrophenol*. Die *Dinitroverbindung* bildet sich aus dem o- und p-Bromphenol, die beide in dem bei der Bromirung erhaltenen Rohproduct enthalten sind. Die Anwesenheit des o-Bromphenols wird bewiesen durch die Bildung des o-Brom-4-nitrophenols, das sich aus dem Gemisch der Nitroderivate isoliren läfst. Bei der Nitrirung von 4-Brom-2-nitrophenol bildet sich zuerst 4-Brom-2,6-dinitrophenol, das sich erst beim Erhitzen mit Brom und Wasser oder mit Salpetersäure oder durch zweistündiges Stehenlassen mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur in die isomere Verbindung (2-Brom-4,6-dinitrophenol) umwandelt. Beim Nitriren des reinen o-Bromphenols entstehen *2-Brom-4-nitrophenol* (Schmelzp. 112°) und eine neue Modification, das *2-Brom-6-nitrophenol* (Schmelzp. 67 bis 68°), dessen Silber-, Baryum-, Kalium- und Methylverbindungen beschrieben werden. Das 4-Brom-2,6-dinitrophenol liefert bei theilweiser Reduction ein *4-Brom-2-nitro-6-amidophenol* (Schmelzp. 141 bis 142°). Ausgehend vom *Guajacol*, wurden folgende Verbindungen dargestellt: *4-Brom-2-nitroguajacol* (Schmelzp. 103 bis 104°), *2-Brom-4-nitroguajacol* (Schmelzp. 142°) und *Acetamidoguajacol*, [$OH:OCH_3:NHCOCH_3 = 1:2:6$), das mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, welches es bei 100° verliert. *Se.*

Monnet und Benda. Einwirkung von Kohlensäure auf die Nitrophenolate[4]. — Die Mononitrophenole können durch Kohlensäure aus der wässerigen Lösung ihrer Salze ausgeschieden werden. Leitet man einen Strom reine Kohlensäure in eine Lösung von *o-Nitrophenolnatrium*, so trübt sich die orange gefärbte Flüssigkeit, und es fallen gelbe Nadeln von *o-Nitrophenol* aus. Bei der

---

[1]) Ann. chim. farm. 1898, S. 347—350. — [2]) JB. f. 1897, S. 1914 f. — [3]) Chem. News 78, 249; Chem. Soc. J. 73, 681—690. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 688—692.

Einwirkung von Kohlensäure auf *p-Nitrophenolnatrium* verläuft die Reaction in zwei Phasen, es entstehen zuerst aus dem neutralen Salz, $C_6H_4(NO_2)(ONa).4H_2O$, das saure Salz, $C_6H_4(NO_2)(ONa).C_6H_4(NO_2)OH.2H_2O$, aus letzterem wird dann durch weiteres Einleiten von Kohlensäure in seine wässerige Lösung *p-Nitrophenol* abgeschieden. *m-Nitrophenolnatrium* wird dargestellt durch Auflösen von m-Nitrophenol in 2proc. Natronlauge und Eingiefsen der Lösung in concentrirte Natronlauge. Die so erhaltenen orange gefärbten Nadeln krystallisiren aus absolutem Alkohol in tiefroth gefärbten Prismen, aus welchen sich durch Einleiten von Kohlensäure in ihre wässerige Lösung *m-Nitrophenol* abscheiden läfst. *Se.*

C. Loring Jackson und W. F. Boos. Gefärbte Verbindungen aus Natriumalkoholaten und Pikrylchlorid [1]). — Derartige Verbindungen bilden sich beim Versetzen einer concentrirten Lösung von Pikrylchlorid in Benzol mit einem Ueberschufs des betreffenden Natriumalkoholates. Sie sind lebhaft roth gefärbt und werden durch Säuren, langsam auch durch Wasser zersetzt unter Bildung der Pikrinsäureäther. Diese Körper sind als Additionsproducte der Natriumalkoholate an die aromatische Nitroverbindung aufzufassen. — *Natriummethylat* und *Pikrylchlorid.* Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Pikrylchlorid in Methylalkohol mit einem Ueberschufs von Natriummethylat in Methylalkohol bilden sich purpurrothe Nadeln, die mit Benzol und Wasser gewaschen werden. Dieser Körper von der Formel $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3.NaOCH_3$ krystallisirt aus Methylalkohol in anscheinend monoklinen Prismen. Er zersetzt sich bei 165° und explodirt heftig beim Erhitzen auf freier Flamme. Er ist unter schwacher Zersetzung löslich in Methylalkohol, unlöslich in Benzol. Aus Aethylalkohol krystallisirt vermuthlich die *Aethylverbindung* mit denselben Eigenschaften wie die Methylverbindung. — *Natriumpropylat* und *Pikrylchlorid.* Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Pikrylchlorid in Benzol mit einem Ueberschufs von Natriumpropylat in Propylalkohol scheiden sich rothe Nadeln aus, die mit Benzol und Wasser gewaschen werden. Der Körper, $C_6H_2(NO_2)_3.OC_3H_7NaOC_3H_7$, verhält sich wie die Methylverbindung und wird durch Säuren zersetzt unter Bildung des *Pikrinsäurepropyläthers*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_3H_7$. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt in feinen, fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 43°. — *Natriumisoamylat* und *Pikrylchlorid.* Dar-

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 444—455.

stellung wie oben. Der Körper, $C_6H_2(NO_2)_3OC_5H_{11}NaOC_5H_{11}$, bildet eine amorphe, orangerothe Masse und wird durch alle Lösungsmittel zersetzt. In Wasser und Benzol ist er unlöslich, er bildet bei Einwirkung von Säuren *Pikrinsäureisoamyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_5H_{11}$, der aus Alkohol in fast farblosen Blättchen vom Schmelzp. 68 bis 69° krystallisirt. Gegen Säuren und Wasser ist er beständiger als der Propyläther. — *Natriumbenzylat* und *Pikrylchlorid*. Der Körper $C_6H_2(NO_2)_3OC_7H_7NaOC_7H_7$ krystallisirt in rothen, fluorescirenden Nadeln. Er ist sehr beständig, auch Wasser und Säuren gegenüber, durch welche er langsam zersetzt wird unter Bildung von *Pikrinsäurebenzyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_7H_7$, der in Alkohol schwer löslich ist und in fast farblosen Blättchen vom Schmelzp. 115° krystallisirt. — *Einwirkung von Barytwasser auf eine Lösung von Pikrylchlorid oder Trinitroanisol in Methylalkohol.* Es bildet sich eine rothe Krystallmasse, die möglichst rasch mit Wasser gewaschen und auf porösen Tonplatten getrocknet wird. Die Verbindung enthält 10 Mol. Krystallwasser, die sie bei 110° verliert. Die getrocknete Verbindung zieht begierig Wasser aus der Luft an. Sie bildet rothe Nadeln, die in Wasser unlöslich sind. Durch Säuren wird der Körper zersetzt unter Bildung von Trinitroanisol. Er ist wahrscheinlich nach der Formel $[C_6H_2(NO_2)_3OCH_3]_2Ba(OH)_2$ zusammengesetzt. *Se.*

A. Voswinkel in Berlin. — Verfahren zur Darstellung von Trinitrophenylnatriumsuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 96855][1]. — Läfst man Pikrylhalogen und Natriumsuperoxyd in kochender wässeriger Lösung in molekularen Mengen auf einander einwirken, so entsteht *Trinitrophenylnatriumsuperoxyd* in rothbraunen, luftbeständigen, prismatischen Krystallen, welche sich in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit auflösen. Die Substanz schmilzt bei 154°, zersetzt sich jedoch schon leicht unterhalb dieser Temperatur. Wegen seiner eminent heftigen Explosionsfähigkeit soll dieser Körper als Sprengstoff Verwendung finden. *Sd.*

F. Arlington Halsey und W. Chauncey Savage in San Rafael, V. St. A. Rauchloses Pulver. [D. R.-P. Nr. 96568][2]. — Das *Pulver* besteht aus 68 Thln. Ammoniumpikrat, 26 Thln. Kaliumbichromat und 7 Thln. Alkalipermanganat oder -hyperwolframat, eventuell mit einem Zusatz von Strontium- oder Baryumnitrat. *Sd.*

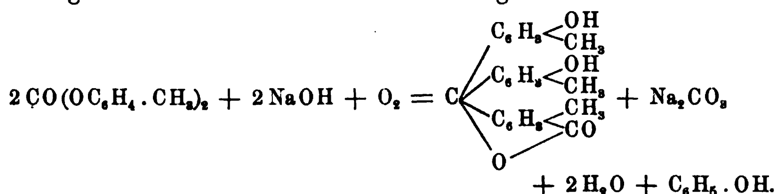
F. Müller, S. Oberländer, V. H. Fuchs u. S. Gompertz in Wien. Verfahren zur gefahrlosen Herstellung von Sprengstoffen aus nitrirten Theerbestandtheilen. [D. R.-P. Nr. 97581][3]. — Man

[1]) Patentbl. 19, 340. — [2]) Daselbst, S. 284. — [3]) Daselbst, S. 450.

mischt einerseits die *Theerbestandtheile*, wie Phenol, mit Schwefel, andererseits Kalisalpeter mit Salpetersäure. Beide Gemische werden dann vermischt, wodurch die *Nitrirung* vor sich geht. Man setzt noch Neutralisationsmittel, wie calcinirte Soda, ferner entharztes Holzmehl und z. B. Braunstein hinzu. Der Sprengstoff detonirt nur im geschlossenen Raume. *Sd.*

Société chimique des Usines du Rhône, anct. A. Gilliard, P. Monnet und Cartier in Lyon. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von p-Nitrophenetol und Nitrotoluolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 95965] [1]). — Zerlegt man das nach dem D. R.-P. Nr. 91314 [2]) erhaltene Dinitroderivat des Phenol-p-toluolsulfosäureesters mit alkoholischer Alkalialkoholatlösung oder alkoholischer Alkalilösung, so erhält man direct *p-Nitrophenetol* und *o-nitrotoluolsulfosaures Alkali.* *Sd.*

P. Cazeneuve. Umwandlung des Orthokresolcarbonates in ein Homologes des Orthokresolphtaleïns [3]). — Diese Umwandlung vollzieht sich beim Mischen von *Orthokresolcarbonat* mit überschüssigem Natronkalk nach der Gleichung:



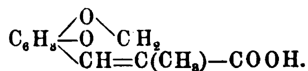
Das Phtaleïn ist eine amorphe Verbindung, die weder Seide noch Wolle färbt. Meta- und Parakresolcarbonat geben diese Reaction nicht, Guajacolcarbonat nur sehr wenig. *Se.*

P. Jannasch und W. Hinrichsen. Ueber alkylirte Anisole und Phenetole. I. o-Aethylphenetol [4]). — Ein einheitliches *o-Aethylphenetol*, $C_6H_4(C_2H_5)_{(II)}OC_2H_{5(I)}$, entsteht nach der Fittig-schen Synthese durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von Jodäthyl (20 g) und Natrium (8 g) mit Monojodphenetol (25 g) im Paraffinbade auf 120 bis 140° als eine constant bei 189 bis 192° siedende, nicht erstarrende, lichtbrechende Flüssigkeit von gleichzeitig ätherischem und schwach phenolähnlichem Geruch. *Se.*

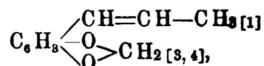
C. Moureu. Ueber einige Allyl- und Propenylverbindungen der aromatischen Reihe. Synthetische Darstellung und Constitution [5]). — Erwärmt man *Veratrol* (2 Mol.) mit Allyljodid (1 Mol.) und etwas Zinkstaub am Rückflufskühler, so ent-

[1]) Patentbl. 19, 183. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1892. — [3]) Compt. rend. 127, 1021—1023. — [4]) Ber. 31, 1824. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 15, 115—144.

steht aus einem Theil des Veratrols *Allylveratrol* neben Jodwasserstoffsäure, welche mit einem anderen Theil des Veratrols unter Abspaltung von Jodmethyl und Bildung von *Guajacol* und *Brenzcatechin* reagirt. Das Jodmethyl wird durch Destillation entfernt, der Rückstand schwach alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destillirt. Es geht ein neutrales Oel über, während die beiden Phenole zurückbleiben. Das Oel läfst sich durch fractionirte Destillation zerlegen in unverändertes Veratrol und *Allylveratrol*. Letzteres siedet bei 245 bis 249°, hat bei 19° das spec. Gew. 1,047 und erweist sich auch in seinem sonstigen Verhalten als vollkommen identisch mit dem natürlichen *Methyleugenol*. Dadurch ist die Constitution des *Eugenols* als *Allylguajacol*, $C_6H_3(CH_2{-}CH{=}CH_2)_{[1]}.(OCH_3)_{[3]}(OH)_{[4]}$, auch synthetisch erwiesen. Erhitzt man ein Gemisch von *Piperonal* (50 g), trockenem Natriumpropionat (50 g) und Propionsäureanhydrid (60 g) fünf Stunden lang am Rückflufskühler und kocht das Reactionsproduct mit viel Wasser auf, so scheiden sich beim Erkalten ein fester Körper und ein röthlichgelbes Oel ab, welche sich durch Alkohol und Aether leicht trennen lassen. Durch Wasserdampfdestillation und Rectification gereinigt, zeigt das Oel den Siedep. 248,5 bis 250,5° und das spec. Gew. $D_0 = 1{,}135$, es ist mit dem *Isosafrol* identisch. Der feste Körper ist *Methylenhomokaffeesäure*,



Die Säure bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol lange, weifse Nadeln, die in kochendem Wasser fast unlöslich sind und bei 198 bis 199° schmelzen [1]). — Das Isosafrol ist aus der Methylenhomokaffeesäure durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden, wodurch seine Constitution als *Propenylmethylenbrenzcatechin*,



bestätigt wird. Auf die Entstehungsweise des *Dianisolpropans (Dianisylpropans)* [2]) hat Moureu auch an anderer Stelle hingewiesen. Analog dem Isosafrol läfst sich auch das *Anethol (p-Propenylanisol)* gewinnen durch Erwärmen gleicher Gewichtstheile Anisaldehyd, Propionsäureanhydrid und trockenen Natriumpro-

[1]) Ber. 13, 759, woselbst Lorenz als Schmelzpunkt dieser Säure 192 bis 194° angiebt. — [2]) Vgl. das folgende Referat.

pionats auf etwa 200° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung [1]). Das durch Wasserdämpfe übergetriebene und durch Rectification gereinigte Anethol siedet bei 229 bis 231°. Ersetzt man den Anisaldehyd durch die o- und m-Verbindung, erhalten aus o- bezw. m-Oxybenzaldehyd und Jodmethyl, so entstehen die beiden *Isomeren des Anethols. o-Propenylanisol (o-Anethol)*, $C_6H_4(OCH_3)(CH=CH-CH_3)_{[1,2]}$, siedet bei 220 bis 223°; $D_0 = 1,0075$. Der Geruch erinnert an den des Veratrols; es wird bei —23° noch nicht fest. Die gleichzeitig entstandene *Methyl-o-propiocumarsäure*, $C_6H_4(OCH_3)(C_3H_4COOH)$, bildet weiſse Nadeln vom Schmelzp. 106 bis 108°, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das *Silbersalz* krystallisirt aus heiſsem Wasser in sehr feinen Nadeln. *m-Propenylanisol (m-Anethol)* siedet bei 229 bis 236° [2]), wird bei —23° noch nicht fest, riecht wie Elemiharz und hat die Dichte $D_0 = 1,0013$. Die entsprechende *Methyl-m-propiocumarsäure* bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 92 bis 93,5°. Auch *Homologe des Anethols* lassen sich nach der oben beschriebenen Methode darstellen. Hierüber wurde bereits in vorigen Jahre [3]) berichtet. *Se.*

Ch. Moureu. Einige Versuche über die Synthese des Estragols und der Allylverbindungen [4]). — Bei dem Versuche, Estragol analog dem Eugenol durch Einwirkung von Allyljodid auf Anisol bei Gegenwart von Zinkstaub darzustellen, entsteht keine Spur von Estragol. Bei Anwendung der Friedl-Crafts'schen Reaction bildet sich ein Condensationsproduct von Anisol und Estragol. Bei diesem Versuche wurde 1 Mol. Aluminiumchlorid in überschüssigem Anisol (6 bis 8 Mol.) gelöst, die tiefrothe Lösung sofort auf 28° abgekühlt und tropfenweise mit Allylchlorid (1 Mol.) im Vacuum versetzt. Die Reaction verläuft am besten zwischen 28 und 38°. Das Reactionsgemisch gieſst man alsdann in Eiswasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, entfernt durch Abgieſsen die ölige Schicht und destillirt sie in alkalischer Lösung mit Wasserdampf. Das zurückbleibende Oel wird mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt. Die gegen 200° (unter 10 mm Druck) übergehende Fraction wird bei 0° allmählich fest. Das geruchlose Endproduct schmilzt bei 68 bis 69° und besitzt die Formel eines *Dianisol-*

---

[1]) Vgl. auch JB. f. 1897, S. 1901 f. — [2]) In der Originalabhandlung steht 226°. — [3]) JB. f. 1897, S. 1902. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 399—403; J. Pharm. Chim. [6] 8, 211—213 (letztere Mittheilung betrifft nur die directe Synthese von Anisol und Phenetol, vgl. den Schluſs des Referates).

propans, $OCH_3 . C_6H_4 . C_3H_6 . C_6H_4 . OCH_3$, dessen Constitution durch Oxydation zu *Anissäure (Paramethoxybenzoësäure)* mittelst verdünnter warmer Salpetersäure nachgewiesen wurde. — *Directe Synthese von Phenoläthern.* Dieselben lassen sich leicht erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen eines aromatischen Sulfosalzes und eines Alkoholates mischt, im Oelbade bei einer Temperatur bis zu 350° abdestillirt, mit Wasser wäscht, über Chlorcalcium trocknet und rectificirt. Moureu erhielt so *Anisol* aus phenolsulfosaurem Natrium und Natriummethylat, *Phenetol* aus phenolsulfosaurem Natrium und Natriumäthylat. Bei den höheren Homologen der Sulfosäuren geht die Reaction schwieriger von Statten. *Se.*

Amidophenole. — Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidooxykörpern aus Nitrokörpern. [D. R.-P. Nr. 96853] [1]. — Behandelt man Nitrokörper mit concentrirter Schwefelsäure und Zinkstaub bei geeigneten Temperaturen, so findet neben der Reduction der Nitro- zur Amidogruppe noch der Eintritt von Hydroxylen statt. So liefert Nitrobenzol *p-Amidophenol*, m-Nitrobenzoësäure *p-Amidosalicylsäure* und Dinitroanthrachinon *Diamidodioxyanthrachinon.* *Sd.*

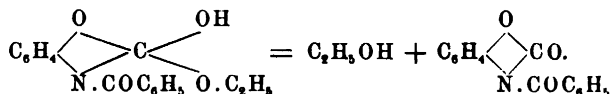
Raphael Meldola. Ueber p-Nitro-o-anisidin [2]. — Das *Acetylderivat* des *p-Nitro-o-anisidins* läfst sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reinigen; es schmilzt bei 153 bis 154° und wird durch Auflösen in heifsem Wasser und Behandeln mit Eisenstaub und etwas Essigsäure zu *p-Amido-o-acetanisidid* reducirt. Diese Verbindung ist ziemlich unbeständig. Sie läfst sich jedoch leicht diazotiren. Es gelang auf diesem Wege, die Amidogruppen durch Jod zu ersetzen. Das so erhaltene *p-Jod-o-acetanisidid*, [$NHCOCH_3 : OCH_3 : J = 1:2:4$], krystallisirt in schönen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 175 bis 176°. *Se.*

Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann, Oberelsafs. Verfahren zur Darstellung von m-Nitro- und p-Nitro-o-anisidin. [D. R.-P. Nr. 98637] [3]. — Das durch Nitriren von Acet-o-anisidid und Verseifen der Reactionsproducte erhaltene Gemenge von *m-Nitro-o-anisidin* und *p-Nitro-o-anisidin* kann in seine Bestandtheile getrennt werden, indem man das Gemisch in 25 proc. Schwefelsäure in der Hitze auflöst und die Lösung in Wasser giefst. Dabei fällt das Paraderivat aus, während das Metaderivat gelöst bleibt. *Sd.*

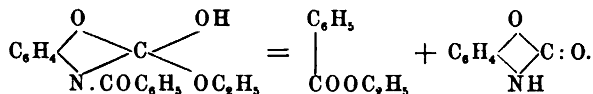
---

[1] Patentbl. 19, 340. — [2] Chem. News 78, 315. — [3] Patentbl. 19, 624.

J. H. Ransom. Ueber die Reduction von Aethyl-o-nitrophenylcarbonat und über o-Oxyphenylurethan[1]). — Das von Groevnik[2]) aus o-Aminophenol und Chlorkohlensäureäthylester dargestellte *Oxyphenylurethan* ist identisch mit Bender's[3]) vermeintlichem *o-Aminophenyläthylcarbonat*. Letzterer Körper entsteht zuerst bei der Reduction von *o-Nitrophenyläthylcarbonat* mittelst Zinns und Salzsäure, er geht aber bald in eine bei 85° schmelzende und mit Groevnik's Oxyphenylurethan, welches sich leicht aus o-Aminophenol (2 Mol.) und chlorkohlensaurem Aethyl (1 Mol.) gewinnen läfst, identische Verbindung über, der vermuthlich die Constitutionsformel $NH.C_6H_4.OC(OH)OC_2H_5$, zukommt, da das aus ihr gewonnene Benzoylderivat die Benzoylgruppe an Stickstoff gebunden enthält und beim Erhitzen glatt in Alkohol und Benzoylcarbonylaminophenol zerfällt. Das durch Acetyliren von p-Oxyphenylurethan erhaltene *Acetyl-p-oxyphenylurethan*, $p\text{-}CH_3.CO_2.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$, ist verschieden von dem aus p-Oxyacetanilid und Chlorkohlensäureäthylester erhältlichen *Carbäthoxyl-p-oxyacetanilid*, $p\text{-}(C_2H_5O_2C)O.C_6H_4.NH.COCH_3$. Das aus den beiden nach Bender und Groevnik dargestellten, bei 85° schmelzenden Körpern durch Benzoylirung in alkalischer Lösung gewonnene *Benzoyl-o-oxyphenylurethan*, $(C_6H_5CO)N.C_6H_4.O.C(OH)(OC_2H_5)$, schmilzt bei 75 bis 76° und läfst sich auch durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf *Benzoyl-o-aminophenol*[4]) erhalten. Beim Erhitzen zerfällt das Benzoyloxyphenylurethan hauptsächlich in *Alkohol* und *Benzoylcarbonylaminophenol* nach der Gleichung:



In geringem Grade erfolgt eine Zersetzung der Benzoylverbindung zu Benzoësäureäthylester und Carbonylaminophenol:



Das Benzoylcarbonylaminophenol bildet sich auch nach Schotten-Baumann beim Benzoyliren von Carbonylaminophenol, es schmilzt

[1]) Ber. 31, 1055—1066, hierzu eine Berichtigung der Redaction: Ber. 31, 1268. — [2]) Bull. soc. chim. 25, 177. — [3]) JB. f. 1886, S. 774 u. 1223. — [4]) Aus o-Aminophenol (2 Mol.) und Benzoylchlorid (1 Mol.).

nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 173 bis 174° und zerfällt beim Destilliren in Kohlensäure und *Benzenylaminophenol*, lange, in Aether und Benzol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 97 bis 101°, das sich auch unter den beim Erhitzen entstehenden Zersetzungsproducten des Benzoylphenylurethans auffinden läfst. *o-Methoxyphenyläthylurethan*, o-$(CH_3O)C_6H_4 . NH . COOC_2H_5$, entsteht aus Anisidin und chlorkohlensaurem Aethyl bei Gegenwart von Alkali als eine farblose, unter 26 mm Druck bei 180 bis 182° siedende Flüssigkeit. Das aus dieser Verbindung durch Bromiren in Schwefelkohlenstofflösung dargestellte *o-Methoxybromphenyläthylurethan*, $(CH_3O)_{[2]}C_6H_3Br.NH_{[1]}.COOC_2H_5$, krystallisirt aus Ligroin in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 101,5 bis 102,5°. *p-Nitrophenyläthylcarbonat*, $NO_{2[4]} . C_6H_4 . O_{[1]} . COOC_2H_5$, entsteht beim Schütteln der alkalischen Lösung von p-Nitrophenol mit chlorkohlensaurem Aethyl und bildet lange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 67 bis 68°, die in Aether, Ligroin und Alkohol löslich sind und durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu *chlorwasserstoffsaurem p-Aminophenyläthylcarbonat*, $HCl . NH_2 . C_6H_4O . COOC_2H_5$, bei 197° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen, reducirt werden. Das aus diesem Chlorhydrate durch Sodalösung und Ausschütteln mit Aether abgeschiedene freie *p-Aminophenyläthylcarbonat* läfst sich durch Destillation im Vacuum reinigen. Es schmilzt nach dem Erstarren bei 35 bis 36° und kann auf keine Weise in ein isomeres p-Oxyphenylurethan verwandelt werden. *Se.*

A. Piutti und R. Piccoli. Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf die p-Amidophenole [1]). — V. Wirths [2]) hatte, ohne die Arbeiten von Piutti [3]) und Castellaneta [4]) über die Einwirkung zweibasischer Säuren auf *p-Amidophenol* zu berücksichtigen, letzteres, sowie *p-Anisidin* und *p-Phenetidin* mit Oxaläther auf 160° erhitzt und seiner Angabe nach hierbei nicht nur die Diamide, sondern auch die substituirten Imide erhalten, nämlich *Oxalyl-p-amidophenol*, $C_6H_4(OH)-\overline{N-CO-CO}$ (Schmelzpunkt über 350°), *Oxalyl-p-anisidin*, $C_6H_4(OCH_3)-\overline{N-CO-CO}$ (Schmelzp. 115°) und *Oxalyl-p-phenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)-\overline{N-CO-CO}$ (Schmelzp. 110°). Trotzdem die von Wirths mitgetheilten Analysenzahlen auffallen-

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 284—296; Ber. 31, 330—336; Arch. Pharm. 236, 153—162. — [2]) JB. f. 1896, S. 1147. — [3]) JB. f. 1895, S. 1438. — [4]) JB. f. 1893, S. 1383; f. 1895, S. 1436.

der Weise mit den berechneten befriedigend übereinstimmen, weisen Piutti und Piccoli nach, dafs die obigen drei Verbindungen in Wirklichkeit *Di-p-oxyphenyloxamid*, $C_6H_4(OH)-NH-CO-CO-NH-C_6H_4(OH)$, (über 280° sublimirend, Schmelzpunkt über 350°), *p-Methoxyphenyloxaminsäureäthyläther*, $C_6H_4(OCH_3)-NH-CO-COOC_2H_5$ (Schmelzp. 108 bis 109°), und *p-Aethoxyphenyloxaminsäureäthyläther*, $C_6H_4(OC_2H_5)-NH-CO-COOC_2H_5$ (Schmelzp. 108 bis 110°), sind. Entsprechend den beiden letzteren Verbindungen, entsteht auch bei der Einwirkung von Oxaläther auf *p-Amidophenol* — der Versuch wurde genau nach den Angaben von Wirths wiederholt — als Hauptproduct *p-Oxyphenyloxaminsäureäthyläther*, $C_6H_4(OH)-NH-CO-COOC_2H_5$, welcher bei 184 bis 185° schmilzt und in Essigsäure, Alkohol und heifsem Wasser löslich ist. Er bildet röthliche, glasglänzende, rhombische Prismen des monoklinen Systems und wurde von E. Scacchi, wie auch die beiden nachstehend beschriebenen Aether, eingehend krystallographisch untersucht. Seine Constitution wurde dadurch festgestellt, dafs er bei der Verseifung mit Kalilauge Aethylalkohol, beim Erwärmen mit Salzsäure auf 100 bis 105° salzsaures p-Amidophenol, Oxalsäure und Chloräthyl lieferte. In alkoholischer Lösung wird er durch Ammoniak in *p-Oxyphenyloxamid*, $C_6H_4(OH)-NH-CO-CONH_2$, übergeführt. Letzteres bildet feine, farblose, seideglänzende Nadeln, welche gegen 266° sublimiren. — Der *p-Methoxyphenyloxaminsäureäthyläther* (s. o.) krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, länglichen, triklinen Prismen. Mit alkoholischem Ammoniak liefert er das *p-Methoxyphenyloxamid*, $C_6H_4(OCH_3)-NH-CO-CO-NH_2$, welches in Wasser auch beim Kochen schwer löslich ist, sich dagegen in heifsem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet es sich in leichten, weifsen, bei 241° schmelzenden Flocken aus. Der *p-Aethoxyphenyloxaminsäureäthyläther* (s. o.) bildet grofse, durchsichtige, mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbte, rhombische oder hexagonale Tafeln des monoklinen Systems. Mit alkoholischem Ammoniak liefert er *p-Aethoxyphenyloxamid*, $C_6H_4(OC_2H_5)-NH-CO-CONH_2$, weifse, in heifsem Alkohol lösliche Flocken vom Schmelzp. 241,5°. *Se.*

R. Vidal in Paris. Verfahren zur Herstellung von p-Amidophenol. [D. R.-P. Nr. 95755][1]). *Sd.*

F. Kehrmann und Ernst Gauhe. Constitution des Nitroaminophenols, welches aus o-Nitrodiazobenzolimid mittelst eng-

[1]) Patentbl. 19, 105; vgl. JB. f. 1897, S. 1894.

lischer Schwefelsäure entsteht[1]). — Das von Friedländer und Zeitlin[2]) hergestellte Nitroaminophenol, $NH_2:OH:NO_2 = 1:2:6$, ist kein o-Aminophenol, sondern ein p-Aminophenol. Es vermag sich mit Oxynaphtochinon nicht zu einem Oxazonderivat zu condensiren und hat die Constitution $NH_2:OH:NO_2 = 1:4:6$, was durch seine nachstehend beschriebene Ueberführbarkeit in *Acetamino-p-chinon* bewiesen wird. Die Entstehung letzteren Körpers aus einem Nitroaminophenol (1:2:6) ist ausgeschlossen. — Nitroaminophenol (1 Mol.) wird durch eine gekühlte Lösung von Zinnchlorür ($3^1/_2$ Mol.) in concentrirter Salzsäure in das *chlorwasserstoffsaure 4-Oxy-1,2-phenylendiamin*, $C_6H_3(NH_2)_2OH, 2HCl$, dicke, tafelförmige, fast farblose Krystalle, übergeführt. Aus diesem Dichlorhydrat entsteht durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid *Triacetyloxy-o-phenylendiamin* (farblose Nadeln vom Schmelzp. 184 bis 185°), aus diesem auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu seiner Lösung in kalter, verdünnter Natronlauge *Diacetaminophenol*, $C_6H_3(NHCOCH_3)_2OH$, dicke, bräunliche Prismen vom Schmelzp. 205 bis 207°. Die alkalische Lösung letzterer Verbindung wird durch eine Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure zu *Acetamino-p-chinon*, $C_6H_3(NH.CO.CH_3)O_2$ (Schmelzp. 141°), oxydirt. *Se.*

Alberto Benevento. Ueber das o-Brom-p-anisidin[3]). — Beim Erhitzen von Bernsteinsäure und *p-Anisidin* auf 190° entsteht unter Wasserabspaltung *p-Methoxyphenylsuccinimid*, $C_6H_4(OCH_3)(\overline{N-CO-CH_2-CH_2-CO})$, welches aus Alkohol in nahezu farblosen Prismen vom Schmelzp. 164 bis 165° krystallisirt. Das p-Methoxyphenylsuccinimid giebt beim Bromiren in Eisessiglösung *o-Brom-p-methoxyphenylsuccinimid*, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Essigsäure löslich ist. Sättigt man die alkoholische Lösung des Bromids mit Salzsäuregas und erwärmt sie hierauf sechs Stunden am Rückflufskühler, so scheidet sich beim Erkalten *chlorwasserstoffsaures o-Brom-p-anisidin*, $C_6H_3(OCH_3)Br(NH_2.HCl)_{[1,2,4]}$, in graulichweifsen, nadelförmigen, bei 254 bis 255° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen ab. Mit concentrirter Sodalösung zersetzt, liefern dieselben *o-Brom-p-anisidin*, das sich aus Aether in grofsen, bei 60 bis 61° schmelzenden Krystallen[4]) abscheidet, welche in kaltem Wasser unlöslich,

[1]) Ber. 31, 2403—2405. — [2]) JB. f. 1894, S. 2210. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, II, 202—208. — [4]) Staedel (Ann. Chem. 117, 69) hat den Körper durch Reduction der Nitroverbindung dargestellt und als Oel beschrieben.

in heifsem Wasser, Aether, Alkohol und Essigsäure löslich sind. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln lassen sie sich nicht umkrystallisiren. Am Licht färben sie sich braunroth. Das *Sulfat* krystallisirt in glänzenden, fleischfarbenen Blättchen, welche sich gegen 243° zersetzen, das *Oxalat* in nadelförmigen, röthlichen, bei 159 bis 160° schmelzenden Krystallen, das *Succinat* in Nadeln vom Schmelzp. 61°. *Se.*

C. Goldschmidt in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Methenyldi-p-phenetidin und -anisidin. [D. R.-P. Nr. 97103][1]). — Man erhitzt 34,6 kg p-Phenetidin in alkoholischer Lösung während zehn Minuten mit 14,8 kg Orthoameisensäureester am Rückflufskühler und läfst dann das Product in verdünnte Natronlauge laufen. Es scheidet sich ein Oel aus, welches in kurzer Zeit erstarrt. Dieses gebildete *Methenyldi-p-phenetidin* schmilzt bei 114°; es hat die Eigenschaft, die Haut unempfindlich zu machen, und in geringen Dosen hindert es die Seekrankheit. *Sd.*

Wilhelm Kinzel. Ueber p-Amidophenoläthylenäther[2]). — Durch Reduction des aus p-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid hergestellten *p-Nitrophenoläthylenäthers* mit Eisenpulver und Essigsäure entsteht die Acetylverbindung des *p-Amidophenoläthylenäthers*, welche durch dreistündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure in das Chlorhydrat (s. u.) übergeführt wird. Aus letzterem wird die freie Base durch Ammoniak gefällt. Der so gewonnene *p-Amidophenoläthylenäther*, $(C_6H_4 . NH_2O)_2C_2H_4$, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, lange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 176°, die in Aether, Chloroform und Wasser schwer, in heifsem Alkohol und heifsem Benzol etwas leichter löslich sind und sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen. Das *Chlorhydrat* der Base, $(C_6H_4 . NH_2 . O)_2C_2H_4 . 2HCl$, ist in Wasser verhältnifsmäfsig leicht löslich und krystallisirt in langen, weifsen, biegsamen Nadeln; das *Sulfat*, $(C_6H_4 . NH_2O)_2 . C_2H_4 . H_2SO_4$, ist in Wasser sehr schwer löslich, das *Oxalat*, $(C_6H_4 . NH_2 . O)_2C_2H_4 . C_2H_2O_4$, bildet feine, prismatische Blättchen. Die oben erwähnte *Acetylverbindung*, $(C_6H_4 . NH . COCH_3 . O)_2C_2H_4$, krystallisirt aus Anilin und Carbolsäure in weifsen Schüppchen vom Schmelzp. 257°, die in Wasser und Alkohol fast unlöslich sind. *Se.*

A. Bistrzycki und F. Ulffers. Die Paracetylirung des Phenacetins[3]). — Das *Diacetanilid*, aus Acetanilid mit einem reichlichen

---

[1]) Patentbl. 19, 377. — [2]) Arch. Pharm. 236, 260—262. — [3]) Ber. 31, 2788—2790.

Ueberschufs von Essigsäureanhydrid erhalten, ist in seiner physiologischen Wirksamkeit von der des Acetanilids (Antifebrins) nicht verschieden. Zwecks weiteren Vergleichs mit einem anderen diacetylirten Amin wurde das p-Phenacetin, $C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_3$, durch Kochen mit 3 bis 4 Mol. Essigsäureanhydrid in das *p-Diacetphenetidid*, $C_2H_5OC_6H_4N(COCH_3)_2$, übergeführt. Flache, glänzende, farblose Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 53,5 bis 54°. Siedep. 182° bei 12 mm Druck. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, weniger in kaltem Benzol und in Aether, schwer löslich in heifsem Ligroin und noch weniger löslich in Wasser von Zimmertemperatur. Die physiologische Wirkung des *p-Diacetphenetidids* im Vergleich zu Phenacetin ist eine stärkere, aber weniger nachhaltige, was auf der gröfseren Löslichkeit der Diacetverbindung beruht. Das Diacetphenetidid ist indessen zur klinischen Verwendung nicht geeignet, da es langsam geringe Mengen Essigsäure selbst in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen abgiebt. — *Chloracet-p-phenetidid*, $C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_2Cl$, wird erhalten aus 2 Mol. p-Phenetidin und 1 Mol. Chloracetylchlorid in Toluollösung. Flache, abgestumpfte Prismen oder Blätter vom Schmelzp. 145 bis 146°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, ein wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und Ligroin. *Frc.*

G. Fuchs in Stolberg, Rheinl. Verfahren zur Darstellung von p-Acetamidophenoxylacetamid aus p-Nitrophenoxylessigsäure. [D. R.-P. Nr. 96492][1]. — Man reducirt einen Ester der p-Nitrophenoxylessigsäure, acetylirt und schüttelt hierauf mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak; oder der Ester wird zuerst in das Amid übergeführt, dann reducirt und acetylirt. Das erhaltene *p-Acetamidophenoxylacetamid*, $NH_2.CO.CH_2.O.C_6H_4.N:C(OH).CH_3$, bildet weifse, nadelförmige Krystalle von bitterlichem Geschmack, schmilzt bei 208°, ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol fast gar nicht löslich. Es besitzt antipyretische Eigenschaften. *Sd.*

G. Fuchs in Stolberg, Rheinl. Verfahren zur Darstellung von p-Acetamidophenoxylacetamidchloral. [D. R.-P. Nr. 96493][2]. — Molekulare Mengen von p-Acetamidophenoxylacetamid und Chloral werden innig verrieben; unter Erwärmen tritt die Bildung von *p-Acetamidophenoxylacetamidchloral*, $CCl_3.CH(OH).NH.CO.CH_2.O.C_6H_4.N:C(OH).CH_3$, ein. Dieser Körper riecht schwach nach Chloral, ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, wird

[1]) Patentbl. 19, 270. — [2]) Daselbst, S. 270.

jedoch beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln in seine Componenten gespalten. Die Substanz schmilzt bei 196 bis 197° und ist ein vorzügliches Schlaf- und Beruhigungsmittel. *Sd.*

G. Campanaro. Einwirkung von Aepfelsäure auf p-Amidophenetol[1]). — Beide Substanzen verbinden sich beim Erwärmen leicht zu saurem äpfelsaurem Phenetidin, $COOH-C_2H_3(OH)-COOH . NH_2-C_6H_4 . OC_2H_5$, welches farblose Krystalle vom Schmelzp. 150° bildet und beim weiteren Erwärmen in einem Schwefelsäurebade unter Wasserabspaltung in *p-Aethoxyphenylmalaminsäure*, $COOH -C_2H_3(OH)-CO . NHC_6H_4 . OC_2H_5$, übergeht. Diese Säure bildet bei 160° schmelzende Nadeln, die in heifsem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Das *Silbersalz* ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag, das *Baryumsalz* bildet weifse, glänzende, nadelförmige Krystalle, der *Aethyläther* wurde ebenfalls krystallisirt erhalten, er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger, in Aether kaum löslich. Neben p-Aethoxyphenylmalaminsäure und von dieser durch seine Unlöslichkeit in Sodalösung trennbar, entsteht beim Erhitzen des sauren Phenetidinmalates, ebenso beim directen Erhitzen der p-Aethoxyphenylmalaminsäure, unter Abspaltung von Wasser, *Diäthoxyphenylfumaramid*, $C_2H_2(CO . NH . C_6H_4 . O . C_2H_5)_2$. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 214°. In Eisessiglösung nimmt es leicht Brom auf und liefert das *p-Aethoxyphenylbromsuccinamid*, $C_2H_2Br_2 (CO . NH . C_6H_4 . OC_2H_5)_2$, eine gelbliche, krystallinische Substanz vom Schmelzp. 199°, die bei der Verseifung mit starker Kalilauge Fumarsäure liefert. *Se.*

Giovanni Bolezzi. Ueber das Salicyl-p-phenetidin und einige Derivate desselben[2]). — Erwärmt man äquimolekulare Mengen *Salicylsäure* und *schwefelsaures p-Phenetidin* im Schwefelsäure- oder Glycerinbade auf 150°, behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um, so erhält man *Salicyl-p-phenetidin (Salicyl-p-amidophenetol)*, $C_6H_4 (OC_2H_5)(NH . CO . C_6H_4 . OH)_{[1,4]}$, in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 142 bis 143°[3]). Das *Monoacetylderivat* krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, bei 132° schmelzenden Nädelchen, das *Monobenzoylderivat* in ebensolchen Nädelchen vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. *Se.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 192—197. — [2]) Daselbst, S. 197—202. — [3]) Scholvien hat dieselbe Substanz durch Erwärmen von p-Amidophenetol und Salicylsäure mit Phosphortrichlorid erhalten und giebt den Schmelzp. 139,5° an.

F. Hoffmann-La Roche und Co. in Basel. Darstellung von acetphenetidinsulfosaurem Natrium. [D. R.-P. Nr. 98839][1]. — Phenetidin wird mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in eine *Phenetidinsulfosäure* übergeführt, deren Natriumsalz, mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid mehrere Stunden gekocht, das *acetphenetidinsulfosaure Natrium* liefert. Dieses letztere bildet eine hygroskopische, krystallinische Masse, welche sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer auflöst und in Aether unlöslich ist. *Sd.*

Naphtol.

Frédéric Reverdin. Ueber einige Derivate des α- und β-Naphtols[2]. — Ueber die Ergebnisse dieser Arbeit ist schon früher[3] berichtet worden. *Se.*

A. Dubosc. Nachweis des α-Naphtols in β-Naphtol[4]. — Das Vorhandensein mehrerer Procente *α-Naphtol* in *β-Naphtol* ist der Verwendung des letzteren zu Färbereizwecken hinderlich. Zum Nachweis benutzt der Verfasser folgendes Verhalten der Naphtole: Werden 10 ccm gesättigte α-Naphtollösung mit zwei Tropfen einer durch Mischen von 30 ccm Natronlauge (36° Bé.), 100 ccm Wasser und 5 ccm Brom dargestellten Natriumhypobromitlösung versetzt, so entsteht eine deutliche, schmutzig violette Färbung. β-Naphtol, in gleicher Weise behandelt, giebt zuerst eine gelbe Färbung, die allmählich in Grün, dann wieder in Gelb übergeht und beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser verschwindet. Versetzt man eine mit 1 Vol. Wasser verdünnte, gesättigte Lösung des Handels-β-Naphtols mit zwei Tropfen Natriumhypobromitlösung, so entsteht bei Gegenwart von α-Naphtol eine violette bis rothviolette Färbung, bei Abwesenheit eine vorübergehende Gelbfärbung. Diese Reaction gestattet mit Leichtigkeit den Nachweis von 1 Proc. α-Naphtol. *Gthr.*

Eug. Bamberger. Ueber Naphtolquecksilberverbindungen[5]. — Auf Zusatz einer essigsauren Lösung von *β-Naphtol* (13,2 g) zu einer heifsen Lösung von Quecksilberoxyd (20 g) in Eisessig (520 ccm) entsteht ein schwerer, krystallinischer Niederschlag von

---

[1] Patentbl. 19, 657. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 256 f. — [3] JB. f. 1894, S. 1361; f. 1895, S. 1655 ff. — [4] Bull. de la Soc. industr. de Rouen; Ref. Färberzeit. 9, 60. — [5] Ber. 31, 2624—2626.

β-Oxynaphtylquecksilberacetat, $C_{10}H_6(OH)(Hg.O.CO.CH_3)$, welcher sich aus siedendem Eisessig in weifsen, glänzenden, bei 185° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln abscheidet. Dieselben sind in den üblichen Lösungsmitteln, aufser in heifsem Eisessig, auch bei Kochhitze, nur sehr wenig löslich; aus ihrer Lösung in verdünnter Natronlauge werden sie durch Essigsäure unverändert wieder ausgeschieden. Das Quecksilberradical ist nur locker mit dem Naphtolrest verbunden, schon beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Salzsäure wird *β-Naphtol* abgespalten. Diazoniumchlorid fällt aus der alkalischen Lösung des β-Oxynaphtylquecksilberacetats *Phenylazonaphtol*. Eine analoge Verbindung mit essigsaurem Quecksilberoxyd liefert auch das *α-Naphtol*. *Se.*

F. Bodroux. Einige Aether des β-Naphtols[1]). — Zur Darstellung derselben wird *β-Naphtol* in alkoholischer Kalilauge gelöst und mit einem Jodid oder Bromid der Fettreihe eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und überschüssiger Kalilauge behandelt, wobei der Phenoläther ausfällt. *Aethyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7.O.C_2H_5$, bildet angenehm riechende Blättchen vom Schmelzp. 36 bis 36,5°. *Propyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7.O.CH_2.CH_2.CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in angenehm riechenden Prismen, die bei 39,5 bis 40° schmelzen. *Isopropyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7.O.CH(CH_3)_2$, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, farblose Nadeln von schwachem, unangenehmem Geruch. *Isobutyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7.O.CH_2.CH(CH_3)_2$, krystallisirt in sehr schwach riechenden Blättchen, die bei 33° schmelzen. *Isoamyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7.O.CH_2CH_2.CH(CH_3)_2$, siedet bei 315 bis 316° und bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen ihrer alkoholischen Lösung erstarrt und sich dann aus Aether in weifsen, bei 26,5° schmelzenden Blättchen erhalten läfst. *Se.*

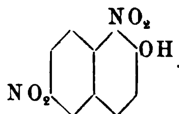
A. Curatolo. Einwirkung von Chlor auf einige Aether des β-Naphtols[2]). — *Monochlorsalol*, $C_6H_5.O.CO.C_6H_3(OH)Cl_{[2,5]}$, erhalten durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von *Salol*, bildet farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 81 bis 83°, unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Essigsäure, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Bei der Verseifung mit Kalilauge liefert es *5-Chlorsalicylsäure* vom Schmelzp. 171°. *Dichlorsalol*, $C_6H_5.O.CO.C_6H_2(OH)Cl_{2[2,3,5]}$, entsteht beim Einleiten

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 573—575; Compt. rend. **126**, 840—842. — [2]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 154—159.

von Chlor in die essigsaure Lösung des Salols. Es bildet farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 115 bis 116°, die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Monochlorderivat. Bei der Verseifung entsteht *3,5-Dichlorsalicylsäure* vom Schmelzp. 214°. *Trichlorbetol*, $C_{10}H_6Cl.O.CO.C_6H_2(OH)Cl_{2[2,3,5]}$, erhalten durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Salicylsäure-β-naphtyläther *(Betol)*, bildet abgeplattete, gelbe Nadeln, welche bei 155 bis 157° schmelzen, in kochendem Alkohol wenig löslich sind, leichter in heifser Essigsäure, unlöslich in Wasser. Bei der Verseifung liefert es *3,5-Dichlorsalicylsäure* und Monochlor-β-naphtol (Schmelzp. 69 bis 70°). — *Dichlorbenzoësäuredichlor-β-naphtyläther*, $C_{10}H_5Cl_2.O.CO.C_6H_3Cl_{2[2,5]}$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische oder essigsaure Lösung des Benzoësäure-β-naphtyläthers in Form eines Oeles, welches gröfstentheils zwischen 178 und 180° siedet. Bei der Verseifung wird es gröfstentheils verharzt und liefert nur eine geringe Menge *2,5-Dichlorbenzoësäure* vom Schmelzp. 155 bis 156°. *Se.*

F. Kehrmann und M. Matis. Constitution des durch Nitriren des β-Naphtols erhaltenen Dinitroderivates[1]). — Das durch Wallach und Wichelhaus[2]) durch Nitriren des β-Naphtols erhaltene Dinitroderivat hat die Constitution

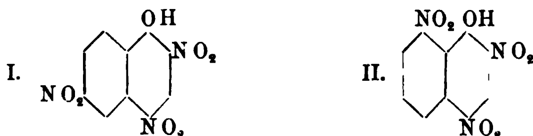


Dies wird dadurch bewiesen, dafs das *Dinitro-β-naphtol* durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160° in *Dinitro-β-naphtylamin* verwandelt und aus diesem Dinitronaphtalin dargestellt wird. Letzteres liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung das *1,6-Diaminonaphtalinchlorhydrat* (hellgraue Nädelchen), aus dem sich durch Diazotiren und Behandlung mit Kupferpulver in salzsaurer Lösung *1,6-Dichlornaphtalin* (Schmelzp. 48°) erhalten läfst. *Se.*

F. Kehrmann und Wanda Haberkant. Zur Kenntnifs der Naphtopikrinsäure[3]). — In dem rohen Nitrirungsproducte des *Dinitro-α-Naphtols (Martiusgelb)*, $OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$, mit Salpeterschwefelsäure ist aufser der von Diehl und Merz[4]) zu-

[1]) Ber. 31, 2418—2419. — [2]) Ber. 3, 864; vgl. auch Graebe u. Drews, Ber. 17, 117; JB. f. 1884, S. 1016 f.; Loewe, Ber. 23, 2542; JB. f. 1890, S. 1234 f. — [3]) Ber. 31, 2420—2424. — [4]) JB. f. 1878, S. 1187.

erst dargestellten *Naphtopikrinsäure (Trinitro-α-naphtol)* (I), deren Schmelzpunkt zu 190° [1]) gefunden wurde, noch ein in Eisessig leichter lösliches *isomeres Trinitro-α-naphtol* (II) enthalten, welches bei 145° schmilzt, aus Benzol in grofsen, hellbraunen, krystallbenzolhaltigen Tafeln krystallisirt und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure *1,2,4-Nitrophtalsäure* (Schmelzp. 159°) liefert. Die Constitution der beiden isomeren Naphtopikrinsäuren ist wahrscheinlich die folgende:



Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung bildet sich aus der bei 190° schmelzenden Naphtopikrinsäure das *Chlorhydrat eines Diaminonaphtochinonimids* [2]), dunkelbraunrothe, schwach metallisch glänzende Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in zwei neue Verbindungen zerfallen. Von diesen ist die eine, das *Aminooxynaphtochinon*, in kalter Natronlauge löslich; sie fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus ihrer alkalischen Lösung in Krystallen aus, welche sich aus Alkohol als grofse, dunkelbraunrothe Krystallblätter vom Schmelzp. 221° abscheiden. Der andere Körper ist das in kalter Natronlauge unlösliche *Diaminonaphtochinon*, dunkelrothe, tafelartige Krystalle, die sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200° zersetzen und sich in Alkohol und Essigsäure mit dunkelrother Farbe lösen. Beide Verbindungen bilden mit Mineralsäuren Salze. — Wird dagegen das Trinitronaphtol vom Schmelzp. 145° mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt, so entsteht zunächst das *Chlorhydrat eines Triaminonaphtols* (lange, fast farblose Nadeln), welches durch Eisenchlorid zu einem neuen *Diaminonaphtochinonimid* oxydirt wird. Diese Base fällt auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge aus der wässerigen Lösung ihres Chlorhydrates in orangerothen, in kaltem Wasser kaum löslichen Nadeln aus, welche sich von ihrem Isomeren durch stärkere Basicität und ziemlich grofse Beständigkeit unterscheiden. *Se.*

R. Fosse. Einwirkung einiger Kupfersalze auf β-Naphtol [3]). — Kupfersulfat, Kupferformiat, sowie Kupferchlorid oxydiren beim

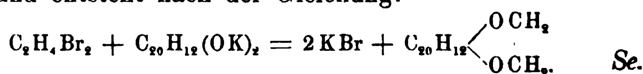
---

[1]) 171° nach Diehl und Merz. — [2]) JB. f. 1878, S. 1187; Diehl u. Merz, Ber. 11, 1662. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 610—611.

Kochen *β-Naphtol* in wässeriger Lösung und liefern *β-Dinaphtol*, $C_{20}H_{14}O_2$, einen weifsen Körper, der leicht in schönen, farblosen Nadeln sublimirt. Dieselben schmelzen bei 217°, sie sind löslich in Alkohol und Alkalien und geben mit Eisenchlorid eine grünliche, mit Salpetersäure eine tiefgrüne Färbung. Läfst man unter denselben Bedingungen Kupferacetat auf *α-Naphtol* einwirken, so bildet sich ein violetter Niederschlag im Gegensatz zum β-Naphtol, das einen mit Kupferoxyd gemischten gelben Niederschlag liefert. *Se.*

R. Fosse. Einwirkung von Methylenchlorid auf ββ-Dinaphtol[1]. — Die Einwirkung von Methylenchlorid auf ββ-Dinaphtol bei Gegenwart von alkoholischem Kali vollzieht sich nach der Gleichung: $CH_2Cl_2 + C_{20}H_{12}(OK)_2 = 2KCl + C_{20}H_{12}(O_2)CH_2$. Das Endproduct ist ein schlecht krystallisirender Körper von glasigem Bruch. — *Diacetyl-ββ-dinaphtol*, $(C_{10}H_6{-}O{-}COCH_3)_2$, aus Dinaphtol und Acetylchlorid, schmilzt nach dem Umkrystalliren aus Alkohol bei 109°. Dieser Acetyläther ist unlöslich in Alkalien, löslich in Alkohol und Aether; er giebt mit Schwefelsäure eine rothe Färbung. *Se.*

R. Fosse. Einwirkung von Aethylenbromid auf ββ-Dinaphtol[2]. — Man erhitzt 28,6 g Dinaphtol, 11,2 g Kali in alkoholischer Lösung und 18,8 g Aethylenbromid auf etwa 150° und erhält so eine Lösung von unverändertem Dinaphtol in Kalilauge und ein festes Gemisch von Bromkalium und in Alkali unlöslichem *Dinaphtolglycoläther*. Letzterer wird mit Alkali und Wasser gewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisirt; er schmilzt bei 196 bis 197° und entsteht nach der Gleichung:



$$C_2H_4Br_2 + C_{20}H_{12}(OK)_2 = 2KBr + C_{20}H_{12}\langle\begin{matrix}OCH_2\\OCH_2\end{matrix}.$$ *Se.*

Edgar Wedekind. Zur Kenntnifs des Dimethyl-β-naphtols[3]. — Behufs Darstellung von *Dimethyl-β-naphtol* bedient man sich am besten eines von Cannizzaro[4] und Carnelutti angegebenen Verfahrens. Nach demselben erfolgt zunächst durch Behandlung von Santonin mit concentrirter Salzsäure dessen Umlagerung in Desmotroposantonin, welches mittelst Zinkstaub und Essigsäure zu desmotroposantoniger Säure reducirt wird. Diese wird dann im Bleibade bei 360° mit dem doppelten Gewichte Aetzkali geschmolzen. Es bilden sich unter Entwickelung von Wasserstoff

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 612. — [2]) Daselbst, S. 611—612. — [3]) Ber. 31, 1675—1680. — [4]) JB. f. 1893, S. 1368 f.; vgl. auch JB. f. 1880, S. 894 f. u. 1005.

die Kaliumsalze der *Propionsäure* und des *Dimethylnaphtols*, aus welchen letzteres (Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136°) durch Ausfällen mittelst Kohlensäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Im Vergleich zum β-Naphtol zeigt das Dimethyl-β-naphtol eine grofse Reactionsträgheit, welche theils auf die Besetzung der reactionsfähigen Wasserstoffatome durch Methylgruppen, theils auf dynamische Hinderung durch Schwingungen dieser Radicale zurückzuführen ist. Das nach Schotten-Baumann hergestellte *Benzoyldimethylnaphtol*, $C_{19}H_{16}O_2$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 124 bis 125°. Der *Dimethyl-β-naphtalintrinitrophenyläther*, $C_{18}H_{13}NO_7$, entsteht durch Erhitzen einer Lösung von Pikrylchlorid (1,45 g) in etwa 10 ccm Toluol mit dem aus Dimethylnaphtol (1 g) gewonnenen Natriumdimethylnaphtolat. Der aus dem eingeengten Filtrate durch Ligroin gefällte gelbe Niederschlag wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und so der erwähnte Trinitrophenyläther in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 189 bis 190° erhalten. *Se.*

E. Cahen. Einwirkung von Isobutylbromid auf β-Naphtolmethyläther bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid [1]). — Bei dreistündigem Erwärmen von in Schwefelkohlenstoff gelöstem *β-Naphtolmethyläther* mit Aluminiumchlorid und Isobutylbromid auf 65° und fractionirte Destillation des Reactionsproductes läfst sich eine unter 14 mm Druck bei 188° siedende *Verbindung*, $C_{10}H_6 . C_4H_9 . OCH_3$, erhalten. Dieselbe wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und krystallisirt dann aus Alkohol in feinen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 66°. *Se.*

Levinstein Limited, Crumpsall Vale chemical Works in Manchester. Verfahren zur Darstellung einer Phenylamidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 99339] [2]). — Man erhitzt γ-Dioxynaphtalinmonosulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin, wodurch eine neue *Phenylamidonaphtolsulfosäure* entsteht. *Sd.*

Phenole mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff.

Denigès. Charakteristische Reactionen von Pyrogallol, Phloroglucin, Pyrocatechin, Hydrochinon und Resorcin [3]). — Der Verfasser theilt drei Reactionen mit, welche eine Unterscheidung

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 1007—1008. — [2]) Patentbl. 19, 777. — [3]) Rép. de Pharm. 1898, S. 454; Ref. Pharm. Centr.-H. 39, 798.

obiger Phenole gestatten: 1. 0,05 g des Phenols werden in 2 ccm Wasser gelöst und 4 ccm Quecksilbersulfatlösung hinzugefügt, 2. 0,15 bis 0,2 g des Phenols, in 3 bis 4 ccm Alkohol gelöst, werden mit Natronlauge unterschichtet, 3. 5 bis 10 ccm der Phenollösung werden zu einem Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Formaldehyd gegeben. Es treten die folgenden Reactionen ein:

	1. mit Quecksilbersulfat	2. mit Natronlauge	3. mit Schwefelsäure + Formaldehyd
Pyrogallol	Citronengelber Niederschlag	Rother Ring, obere Zone weifser Ring, nach dem Mischen weifse Farbe	Blutrothe Färbung
Phloroglucin	Gelblichweifser Niederschlag	Weifser Ring	Orangerothe Färbung
Pyrocatechin	Gelbe Färbung, hierauf roth, ohne Niederschlag	Gelber Ring, hierauf gelbe Färbung der überstehenden Flüssigkeit	Carminrothe Färbung
Hydrochinon (in der Kälte)	Keine oder schwach grünlichgelbe Färbung	Grünlicher Ring, nach dem Mischen grünliche Färbung	Hellbraune Färbung
Hydrochinon (in der Wärme)	Röthlichgelbe Färbung		
Resorcin (in der Kälte)	Keine oder schwach grünlichgelbe Färbung	Grüner Ring nach einiger Zeit	Gelbe Färbung, hierauf roth mit gallertartigem rothen Niederschlage.
Resorcin (in der Wärme)	Kein reiner Niederschlag, nach dem Erkalten jedoch gelblich		

Gthr.

Alfred Einhorn. Ueber die Carbonate der Dioxybenzole[1]. — Das *Brenzcatechincarbonat* reagirt bei Wasserbadtemperatur sowohl mit Aethylalkohol, als auch mit den anderen einwerthigen Alkoholen unter Bildung der entsprechenden Brenzcatechinkohlensäureester, wahrscheinlich aber nicht mit mehrwerthigen Alkoholen. Auch Anilin, p-Phenetidin, Phenylhydrazin, Piperidin, Diäthyl-

[1]) Ann. Chem. 300, 135—155 (unter Mitwirkung von Eugen Lindenberg).

amin, Aethylendiamin und Hydrazin vereinigen sich unter Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes mit Brenzcatechincarbonat zu den weiter unten beschriebenen Verbindungen. Die monomolekulare Hydrazinverbindung, das *Monobrenzcatechinkohlensäurehydrazid*, eignet sich zur Charakterisirung von Aldehyden, mit denen es meistens schwer lösliche, gut krystallisirende Verbindungen vom Typus $C_6H_4(OH)(OCONH{-}N{=}HC{:}R)$ bildet, welche sich in Alkalien lösen und mit Säuren unverändert wieder ausfallen. Mit Ketonen reagirt das Hydrazid nicht. — Das *Resorcincarbonat* und das *Hydrochinoncarbonat* sind schwer lösliche Verbindungen von der allgemeinen Formel $(C_6H_4O_2.CO)_x$, stellen also Polycarbonate vor, welche mit Alkohol nur schwer reagiren. Von den drei Dioxybenzolcarbonaten ist also nur das o-Derivat monomolekular, eine Erscheinung, die sich durch die v. Baeyer'sche Spannungstheorie unter Zuhülfenahme der Nef'schen [1]) Anschauungen ungezwungen erklären läſst. *Brenzcatechinkohlensäureäthylester*, $C_6H_4(OH)(OCOOC_2H_5)$, bildet sich bei sechsstündigem Kochen von Brenzcatechincarbonat (1 Thl.) mit Alkohol (3 Thln.) und krystallisirt aus Aether-Alkohol in farblosen, aromatisch riechenden Nadeln vom Schmelzp. 58°, die in vielen Flüssigkeiten, auch in Alkalilauge, löslich sind und bei der Destillation durch Umkehrung ihres Bildungsvorganges in Alkohol und Brenzcatechincarbonat zerfallen. *Brenzcatechinkohlensäureamylester*, $C_6H_4(OH)(OCOOC_5H_{11})$, beim Erwärmen von Brenzcatechincarbonat mit Amylalkohol entstehend, krystallisirt aus Ligroin in aromatisch riechenden Blättchen vom Schmelzp. 53°. *Brenzcatechinkohlensäureanilid*, $C_6H_4(OH)(OCO{-}NHC_6H_5)$, aus Anilin (1 Mol.) und Brenzcatechincarbonat (1 Mol.), scheidet sich aus Alkohol in weiſsen, bei 146° schmelzenden Schüppchen ab. *Brenzcatechinkohlensäure-p-phenetidid*, $C_6H_4(OH)(OCONHC_6H_4OC_2H_5)$, entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur aus gleichen Molekülen p-Phenetidin und Brenzcatechincarbonat und krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 146°. Bei der sich ebenfalls bei Zimmertemperatur vollziehenden Reaction zwischen Phenylhydrazin und Brenzcatechincarbonat (gleiche Moleküle) tritt nur die Amidogruppe ersterer Verbindung in Reaction unter Bildung von *Brenzcatechinkohlensäurephenylhydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCO{-}NH{-}NHC_6H_5)$, welches aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 157° krystallisirt. Aethylendiamin (1 Mol.) wirkt auf Brenzcatechincarbonat (2 Mol.) unter

[1]) Ann. Chem. 298, 205.

Bildung von *Dibrenzcatechinkohlensäureäthylendiamid*, $C_6H_4(OH)(OCO-NH-CH_2-CH_2.HN.COO)(OH)C_6H_4$, ein, welches sich aus heifsem Alkohol in atlasglänzenden, bei 165,5° schmelzenden Blättchen abscheidet. — *Brenzcatechinkohlensäurediäthylamid*, $C_6H_4(OH)[OCO.N(C_2H_5)_2]$ — aus Diäthylamin (1 Mol.) und Brenzcatechincarbonat (1 Mol.), krystallisirt aus Aether-Ligroin in prachtvollen Prismen vom Schmelzp. 78°, welche nach Groth, der sie eingehend krystallographisch untersuchte, dem monoklinen Systeme angehören. Aus gleichen Molekülen Piperidin und Brenzcatechincarbonat entsteht *Brenzcatechinkohlensäurepiperidid*, $C_6H_4(OH)(OCO.NC_5H_{10})$, aus Alkohol in weifsen, pfefferminzartig riechenden Prismen vom Schmelzp. 121° krystallisirend. Aus Hydrazin und Brenzcatechincarbonat entsteht je nach den Versuchsbedingungen [1]) *Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCO-NH-NH-COO)(OH)C_6H_4$, farblose, bei 207° schmelzende Tafeln (Lösungsmittel: Alkohol) oder *Brenzcatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCO-NH.NH_2)$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 154° (Lösungsmittel: verdünnter Alkohol). Aus diesem Hydrazid und Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Anisaldehyd lassen sich die folgenden Verbindungen darstellen und durch Krystallisation aus Aethyl- bezw. Methylalkohol reinigen: *Benzalbrenzcatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCONH-N{=}CH.C_6H_5)$, farblose Nadeln (Schmelzp. 175°); *o-Oxybenzalbrenzcatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCO-NH-N{=}CH(OH)C_6H_4)$, weifse Nadeln (Schmelzp. 162°); *p-Oxybenzalbrenzcatechinkohlensäurehydrazid*, farblose Blättchen (Schmelzp. 175°); *p-Methoxybenzalbrenzcatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCO-NH-N{=}HC(OCH_3)C_6H_4)$, farblose Nadeln (Schmelzp. 192°). Diese Aldehydcondensationsproducte lösen sich in verdünnter Alkalilauge leicht auf und werden aus dieser Lösung durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden. — *Aethylidenbrenzcatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCONH-N{=}CHCH_3)$, aus dem Hydrazid und Acetaldehyd, eine körnige, feste Masse vom Schmelzp. 125°, wird aus alkalischer Lösung durch Säuren nicht mehr gefällt. *Resorcincarbonat* entsteht beim Einleiten von Phosgen (25 g) in eine mit Eis gekühlte Lösung von Resorcin (30 g) in Pyridin (250 g) als ein amorphes, feines, weifses, in Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches bei 190° unter Gasentwickelung schmilzt und sich (3,4 Thle.) mit Piperidin (2,1 Thln.) zu einer Lösung von in Alkali unlöslichem *Resorcindikohlensäuredipiperidid*, $C_6H_4(OCO-NC_5H_{10})_2$, und in Alkali

[1]) Siehe hierüber die Originalabhandlung.

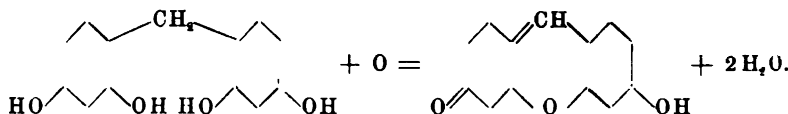
löslichem *Resorcinkohlensäurepiperidid*, $C_6H_4(OH)(OCO-NC_5H_{10})$, vereinigt. Erstere Verbindung krystallisirt aus Aether und etwas Alkohol in grofsen, durchsichtigen Tafeln (Schmelzp. 122°), letztere aus Aether-Ligroin in farblosen Prismen (Schmelzp. 107°). Das analog dem Resorcincarbonat hergestellte *Hydrochinoncarbonat*, ein amorphes, rothstichiges, gelbes Pulver, ist ebenfalls in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt noch nicht bei 280° und kann unzersetzt nicht destillirt werden. Es verbindet sich mit Piperidin zu in Alkali unlöslichem *Hydrochinondikohlensäuredipiperidid*, (weifse Kryställchen vom Schmelzp. 235°) und in Natronlauge löslichem *Hydrochinonkohlensäurepiperidid*, welches sich aus essigätherhaltigem Alkohol oder Aether in zu Warzen vereinigten, bei 270° schmelzenden Kryställchen abscheidet. — Aus Hydrazin (2 g) und mit Benzol durchtränktem Hydrochinoncarbonat (5 g) entsteht *Hydrochinonkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH)(OCO-NH-NH_2)$, ein in Sprit und Wasser leicht lösliches, in absolutem Alkohol schwer lösliches, krystallinisches, weifses Pulver vom Schmelzp. 168°, welches mit Benzaldehyd in verdünnter, alkoholischer Lösung ein Condensationsproduct liefert. *Se.*

Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Carbonaten phenolartiger Stoffe. [D. R.-P. Nr. 99057] [1]). — *Carbonate phenolartiger Stoffe* (des Eugenols, Guajacols, Menthols) werden erhalten, wenn man Kohlensäurechlorid zunächst auf Alkohol oder andere Phenole einwirken läfst und die entstandenen Kohlensäure- und Chlorkohlensäureester mit den oben angeführten Phenolen oder ihren Salzen erhitzt. Die entstehenden Producte sind geruch- und geschmacklos und wirken nicht ätzend. *Sd.*

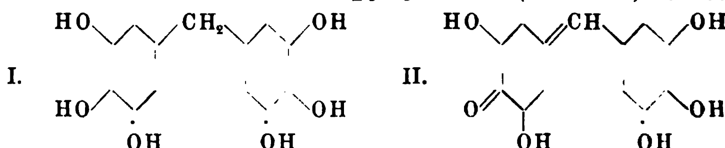
Leopold Kahl. Ueber Condensationsproducte von Aldehyden mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren und davon derivirende Diphenylmethanfarbstoffe [2]). — Nach R. Möhlau und P. Koch [3]) entstehen Oxyfluorone aus solchen Condensationsproducten von Aldehyden mit phenolartigen Verbindungen, welche mindestens vier Hydroxylgruppen enthalten, von denen sich zwei in Para- und zwei andere in Orthostellung zu dem die beiden carbocyklischen Radicale bindenden Aldehydrest befinden. Aus Methylendiresorcin erhält man Formaldehydoxyfluoron nach der Gleichung:

---

[1]) Patentbl. 19, 690. — [2]) Ber. 31, 143—151. — [3]) Ber. 27, 2887; JB. f. 1894, S. 1557.



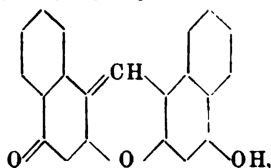
Die Condensationsproducte, bei welchen die beiden orthoständigen Hydroxyle fehlen, können bei der Oxydation aurinartige Verbindungen liefern. Das aus Pyrogallol und Formaldehyd erhältliche, schon von Caro [1]) beschriebene *Methylendipyrogallol* (Formel I) liefs sich auf keine Weise in Formaldehydtrioxyfluoron überführen. Beim Lösen in kalter, concentrirter Schwefelsäure oxydirt sich das Methylendipyrogallol unter Entwickelung von Schwefeldioxyd innerhalb 24 Stunden zum *Formopyrogallaurin* (Formel II), $C_{13}H_{10}O_6$,



welches ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver darstellt, in heifsem Wasser ziemlich löslich ist und durch Ansäuern der Lösung wieder abgeschieden wird. In Alkohol löst es sich wenig, in kohlensauren Alkalien leicht mit braungrauer Farbe, in Aetzalkalien mit grüner Farbe; die Farbe ist sehr unbeständig. Das Aurin färbt gebromte Wolle violett an. — *Einwirkung von Acetaldehyd auf Pyrogallol.* Fügt man zur Lösung von 50 g Pyrogallol in 200 ccm Wasser 8,8 g Acetaldehyd und dann unter Schütteln 125 bis 150 ccm concentrirte Salzsäure, so scheidet sich beim Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein farbloser, krystallinischer *Körper* von der Formel $C_{16}H_{16}O_6 + {}^1/_2\,H_2O$ aus, welcher aus 50 proc. Alkohol in Nadeln oder Prismen krystallisirt. Er ist schwer löslich in absolutem Alkohol, Aether, Aceton, Methylalkohol und Essigäther, leichter in verdünntem Aethylalkohol. In kohlensauren Alkalien löst er sich schwer mit gelbbrauner Farbe. Von ätzenden Alkalien wird er leicht aufgenommen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft anfangs roth, dann gelbbraun. In concentrirter Schwefelsäure ist er auch in der Wärme unlöslich. Der Farbstoffbildung ist er nicht zugänglich. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Führt man die Condensation bei Gegenwart überschüssigen Aldehyds und bei gewöhnlicher Temperatur aus, so resultirt ein amorphes Product, welches nicht näher untersucht wurde. — *Methylendinaphtoresorcin*,

[1]) Ber. 25, 947; JB. f. 1892, S. 1987.

$CH_2[C_{10}H_5(OH)_2]_2$, bildet sich durch Behandeln von Naphtoresorcin (1,3-Dioxynaphtalin) mit Formaldehyd in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure; es stellt ein aus Blättchen bestehendes farbloses Pulver dar, krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, ist in Alkohol, Aether, Eisessig, in kohlensauren und ätzenden Alkalien leicht löslich und schmilzt bei 164,5°. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure bereits in der Kälte unter Entwickelung von schwefliger Säure mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz. Aus der Lösung scheidet sich nach einigen Tagen das *Formaldehydoxynaphtofluoron*,



in kleinen, undurchsichtigen, wavellitförmigen Krystallen ab. Es bildet ein dunkelgelbes bis braunes, krystallinisches Pulver, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, besser in Eisessig löslich, in Aether, Aceton und Benzol unlöslich; in kohlensauren und ätzenden Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. — *Aldehyde und Phenolcarbonsäuren.* Aus Salicylsäure und Formaldehydlösung erhält man beim Erhitzen auf dem Wasserbade bei Gegenwart von Salzsäure die schon im D. R.-P. Nr. 49970 von J. R. Geigy u. Co. beschriebene *Methylendisalicylsäure*, $C_{15}H_{12}O_6$, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Essigsäure leicht löslich ist und bei 242° unter Aufschäumen schmilzt. Löst man die Methylendisalicylsäure in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und versetzt die Lösung unter Kühlung mit der 1 Mol. N_2O_3 entsprechenden Menge Nitrosylschwefelsäure, so entsteht die *Formaurindicarbonsäure*, $O:C_6H_3(COOH):CH.C_6H_3(OH)(COOH)$, welche ein gelbrothes, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, in kohlensauren und ätzenden Alkalien leicht lösliches Pulver bildet; die Calcium-, Baryum- und Aluminiumsalze sind in Wasser unlöslich. — *Methylendikresotinsäure*, $C_{17}H_{16}O_6$, wird aus o-Kresotinsäure, Formaldehyd und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in Prismen, schmilzt bei 276 bis 277° unter Aufschäumen und giebt bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung durch N_2O_3 einen Farbstoff. — Acetaldehyd und β-Resorcylsäure reagiren bei Gegenwart von Salzsäure nach der Gleichung: $2\,CH_3.COH + 2\,C_6H_3(OH)_2.COOH = C_{18}H_{16}O_8 + 2\,H_2O$. Das Condensations-

product ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester und krystallisirt nicht; beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. — Aus Acetaldehyd und Gallussäure erhält man bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure die *Verbindung* $C_{18}H_{14}O_9$, welche sich aus verdünntem Alkohol in farblosen, prismatischen Kryställchen abscheidet. Die Lösungen des Körpers in Alkalien und Alkalicarbonaten färben sich an der Luft gelbbraun; die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrosylschwefelsäure violett gefärbt. — Benzaldehyd und Gallussäure reagiren bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nach der Gleichung: $2\,C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_2(OH)_3.COOH = C_{28}H_{16}O_8 + 4\,H_2O$. Der neue Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig löslich, krystallisirt aus 50 proc. Essigsäure in undurchsichtigen, warzigen Kryställchen, löst sich in kohlensauren Alkalien schwierig, leichter in Aetzalkalien und Ammoniak. *Min.*

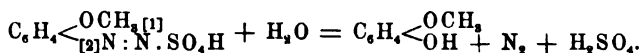
H. Causse. Antimon-Phenol-Verbindungen [1]). — Mehrwerthige *Phenole*, welche zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten, verbinden sich mit der *antimonigen Säure* zu krystallisirbaren Verbindungen von der allgemeinen Formel $RO_2{=}Sb{-}OH$. Das Wasserstoffatom ist durch Halogene oder Säureradicale ersetzbar. m- und p-Phenole geben keine beständigen derartigen Verbindungen. Ueber das *Hydroxyantimonylbrenzcatechin*, $C_6H_4O_2{=}Sb{-}OH$, ist schon früher [2]) berichtet worden, desgleichen über das *Antimonylbrenzcatechinchlorid*, $C_6H_4O_2{=}Sb{-}Cl$, -bromid, -jodid und -fluorid [3]). — Ferner wurden noch dargestellt: *Antimonylbrenzcatechinoxalat*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)C_2HO_4$, und *Antimonylbrenzcatechinacetat*, $(C_6H_4O_2{=}Sb).C_2H_3O_2$. Beide Körper bilden mikroskopische Kryställchen. Das *Hydroxyantimonylpyrogallol*, $C_6H_4O_3{=}Sb{-}OH$ [4]), aus Pyrogallol und weinsaurem Antimonoxyd, bildet farblose Krystalle, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich sind. Das *Chlorid*, *Bromid*, *Oxyjodid*, *Fluorid* und *Oxalat* sind den betreffenden Brenzcatechinderivaten sehr ähnlich. *Hydroxyantimonylmethylgallat*, $C_6H_2(COOCH_3)(OH){=}O_2{=}Sb{-}(OH)$, darstellbar aus Antimontrichlorid und *Gallussäure-Methyläther* in alkoholischer Lösung, bildet kleine, in Wasser unlösliche Kryställchen, welche in Alkalien sehr wenig löslich sind. Auch das entsprechende *Chlorid*

[1]) Ann. chim. phys. [7] 14, 526—564. — [2]) JB. f. 1892, S. 2110 (saures Antimonit des Brenzcatechins). — [3]) JB. f. 1897, S. 1918. — [4]) JB. f. 1892, S. 2111, Causse und Bayard, saures Antimonit des Pyrogallols.

wurde krystallisirt erhalten. *Hydroxyantimonylgallussäure*, C_6H_2 $(COOH)(OH)=O_2=Sb(OH)$, ist als Antimongallat bereits bekannt. Zur *Bestimmung des Antimons* in diesen Verbindungen wurde eine neue volumetrische Methode ausgearbeitet, welche auf folgender Reaction beruht: $5\,Sb_2O_3 + 2\,J_2O_5 = 5\,Sb_2O_5 + 2\,J_2$. Das aus der Jodsäure frei gemachte Jod wird in üblicher Weise mit Natriumthiosulfat bestimmt. Bei Gegenwart von Substanzen, welche auf Jodsäure einwirken, wird das Antimon in Form des Oxyds abgeschieden und dieses in Weinsäure gelöst. Ferner wird zur *Trennung der drei Diphenole*: *Brenzcatechin*, *Resorcin* und *Hydrochinon* folgende Methode angegeben: Die Lösung wird mit Fluorantimon versetzt, wodurch nur das Brenzcatechin in Form von Antimonylbrenzcatechinfluorid gefällt wird. Aus dem Filtrate wird das Resorcin in Form seines Acetals durch Aldehyd gefällt. Das Antimon wird durch Schwefelwasserstoff, die Flufssäure durch Calciumcarbonat entfernt. Hierauf wird zur Bestimmung des Hydrochinons Jodsäure zugefügt, worauf sich *Chinhydron* in grünen, oder unter Umständen auch *Chinon* in gelben Nadeln ausscheidet. *Se.*

Firma J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Photographischer Entwickler. [D. R.-P. Nr. 97596] [1]). — Verbindungen aus Methyl-o-Amidophenol oder o-Oxyphenylglycin mit Hydrochinon oder Brenzcatechin im Molekularverhältnifs von 2 : 1 werden als *photographische Entwickler* empfohlen. *Sd.*

Watson Smith. Eine neue Synthese des Guajacols [2]). — Das Verfahren stammt von Dr. W. Kalle, Biebrich a. Rh. *o-Anisidin* wird bei Gegenwart eines Ueberschusses von verdünnter Schwefelsäure diazotirt, die Diazolösung läfst man in einen Kolben fliefsen, in dem sich starke Schwefelsäure befindet, die mit ziemlich viel wasserfreiem Natriumsulfat versetzt und auf 135 bis 140° erhitzt ist. Durch die heifse Schwefelsäure wird die Diazolösung unter Bildung von Guajacol zersetzt; letzteres verdampft und wird sofort in die Vorlage überdestillirt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung



$$C_6H_4<^{OCH_3\,[1]}_{[2]N:N.SO_4H} + H_2O = C_6H_4<^{OCH_3}_{OH} + N_2 + H_2SO_4.$$

In einer an diese Mittheilung sich anschliefsenden Discussion wird behauptet, dafs das erste krystallisirte *Guajacol* aus Frankreich stamme. Hierzu wird später [3]) mitgetheilt, dafs das erste

[1]) Patentbl. 19, 447. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 314 f. — [3]) Daselbst, S. 542.

künstliche, krystallisirte Guajacol von der chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul (Sachsen) hergestellt sei. *Se.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Guajacol. [D. R.-P. Nr. 95339][1]). — Man zersetzt Diazoanisol durch Kochen mit Schwefelsäure von mindestens 35 Proc. bei einer Temperatur von 135° und bläst gleichzeitig durch die Lösung einen Wasserdampfstrom, so dafs das gebildete Guajacol sofort dem Einflusse der Diazolösung entzogen wird. Das Product siedet bei etwa 200° und erstarrt zu derben Krystallen vom Schmelzp. 30°. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Guäthol. [D. R.-P. Nr. 97012][2]). — In dem Verfahren des Patents Nr. 95339[3]) wird das o-Anisidin durch o-Phenetidin ersetzt und das diazotirte Product bei 135 bis 140° mit Schwefelsäure zersetzt. Es destillirt dann direct reines *Guäthol* vom Schmelzp. 28 bis 29° über. *Sd.*

P. Ballard in Montpellier, Frankreich. Verfahren zur Darstellung der Guajacol- und Kreosotphosphorigsäureester. [D. R.-P. Nr. 95578][4]). — Die Alkaliverbindungen des Guajacols oder des Kreosots, in alkoholischer Lösung gebildet oder in Alkohol suspendirt, werden mit Phosphortrichlorid im Verhältnifs von 3 Mol. Phenol: 1 Mol. Chlorid unter Kühlung in Reaction gebracht. Das *Guajacolphosphit* bildet ein weifses Pulver von schwachem Kreosotgeruch, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Glycerin leicht, in Wasser, Benzin und Aceton schwer löslich ist und bei 99° schmilzt. *Kreosotphosphit* ist eine gelbe, dickflüssige Masse. Diese Producte sollen zur Behandlung der Tuberculose dienen. *Sd.*

Fonces-Diacon. Analyse der Kreosote und Guajacole; unterscheidende Reaction; toxikologische Anwendung[5]). — Der Gehalt einer Handelswaare an *Kreosot* oder *Guajacol* läfst sich durch Beobachtung der Färbung, die ihre Lösung auf Zusatz von Cyankalium und Kupfersulfat annimmt, bestimmen. Man erhält eine ganze Reihe von Farbentönen von Orangeroth bis Gelb. Zur Werthbestimmung von Guajacol und Kreosot werden diese Körper in geringer Menge in Wasser gelöst, 6 ccm Cyankaliumlösung und das gleiche Volumen Kupfersulfatlösung (40:1000) zugesetzt. Es bilden sich sofort Streifen eines Niederschlages, der in durchscheinendem Lichte bei einem grofsen Gehalte an Guajacol

[1]) Patentbl. 19, 27. — [2]) Daselbst, S. 376. — [3]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [4]) Patentbl. 19, 72; vgl. JB. f. 1897, S. 1920 f. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 260—262. Ref. aus Bull. de Pharm. du Sud-Est; Bull. soc. chim. [3] 19, 191—192.

dunkelpurpurroth, bei einem geringen Gehalte röthlichgrau und bei Kreosot smaragdgrün erscheint. Mittelst der Färbung, die Guajacol bei Gegenwart von Cyankalium und Kupfersulfat annimmt, kann durch Umkehrung der Reaction auch Blausäure nachgewiesen werden. Die Rothfärbung des Guajacols tritt noch bei Gegenwart von $^{1}/_{50\,000}$ Cyankalium ein. Diese Reaction kann bei toxikologischen Untersuchungen benutzt werden, da andere Gase, wie Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid, Ammoniak, Chlor u. s. w. unter denselben Bedingungen Guajacol nicht färben. *Se.*

D. Vitali. Ueber eine neue Reaction des Formols und des Acetaldehydes und über eine Methode, das Guajacol vom Kreosot zu unterscheiden [1]). — Ein Tropfen sehr verdünnter Formollösung (Formaldehydlösung 1:1000) wird mit einem Tropfen wässeriger Guajacollösung versetzt und 1 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Kreosot entsteht eine schön violette, bei Verwendung reinen Guajacols eine grüne Färbung. Diese wivd noch durch 0,00005 g Formol erzeugt und gestattet noch den Nachweis von 0,00083 g Guajacol. Kreosot, in gleicher Weise behandelt, erzeugt eine Violettfärbung mit einem Stich ins Carmoisinrothe; gleichzeitig scheiden sich rothe Flocken aus, während Guajacol weder milchig wird, noch Flocken abscheidet. Verwendet man Acetaldehyd, so entsteht mit Kreosot eine rein carmoisinrothe Färbung. Die Reaction ermöglicht die Unterscheidung des Kreosots vom Guajacol, sowie des Formaldehyds vom Acetaldehyd. *Gthr.*

R. Thal. Ueber einige Handelskreosote [2]). — Die Kreosote der Firmen Lambiotte frères (Brüssel), Merck (Darmstadt), de Haën (Hannover) und Köhler u. Cie. (Moskau) wurden einer vergleichenden Untersuchung hinsichtlich ihres specifischen Gewichtes und ihres Verhaltens bei der Destillation bis 220° unterworfen. Das Kreosot von Lambiotte frères mufste wegen seines hohen Gehaltes an Guajacol und seines geringsten Gehaltes an über 220° destillirenden Antheilen als das beste bezeichnet werden. Für die pharmaceutischen Prüfungen der Kreosote auf Kohlenwasserstoffe und Siedepunktsgrenzen werden folgende Normen vorgeschlagen. 1. Das Gemisch von 1 ccm Kreosot mit 2,5 ccm 33 proc. Natronlauge mufs beim Schütteln zu einer weifsen, krystallinischen, in 50 ccm Wasser klar löslichen Masse erstarren. 2. Kreosot soll bei 198° sieden, es darf nur Spuren unter 200° siedender Antheile

[1]) Pharm. Post 31, 305. — [2]) Chemikerzeit. 22, 961—962.

enthalten, es mufs zwischen 200 und 220° destilliren und nicht mehr wie 3 Proc. Höhersiedendes hinterlassen. Das bis 205° Uebergehende soll mit dem gleichen Volumen Natronlauge obiger Concentration sogleich zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarren. *Se.*

M. Holz. Zur Unterscheidung der Holztheere [1]). — Hirschsohn [2]) hat zur schnellen Unterscheidung einiger Holztheere mehrere Reactionen angegeben, die Verfasser an einigen Theeren aus verschiedenen deutschen Bezugsquellen nachprüft. Buchen-, Birken- und Wachholdertheer wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Nicht alle Theere genügten den Anforderungen Hirschsohn's. Der Ausfall der Reactionen ist in einer Tabelle zusammengestellt. *Gthr.*

Pierre Breteau. Ueber den Werth der Guajactinctur als Reagens auf Oxydationsmittel [3]). — Die Blaufärbung, welche Oxydationsmittel in *Guajactinctur* erzeugen, verliert als Reagens bedeutend an Werth, da sich herausgestellt hat, dafs sie bei geringen Veränderungen der Versuchsbedingungen versagt. Ferner enthalten die meisten Reagentien geringe Mengen Kupfer, wodurch ebenfalls eine Blaufärbung hervorgerufen wird. Die gleiche Blaufärbung der Guajactinctur, wie mit Blut, tritt ein, wenn man dieses von Oxyhämoglobin befreit, ferner mit coagulirtem Blut und mit Milch. Die Anwesenheit von Ammoniumoxalat verhindert die Reaction. Von besonderem Einflufs ist das angewandte Papier, welches Guajactinctur blau färbt, so dafs Guajacpapier als Reagens auf Phosphor und Blausäure sehr unsicher ist. Ozon bringt nur schwache Blaufärbung der Guajactinctur hervor. *Se.*

Fonces-Diacon. Guajacol und einige seiner Aether bei der Harnabscheidung [4]). — *Guajacol* findet sich zu drei Fünfteln des eingenommenen Gewichts im Harn wieder, ebenso verhält sich das *Guajacolcarbonat* und *Guajacolphosphit*, vom *Guajacolphosphat* dagegen werden höchstens 2 bis 3 Proc. als Guajacol ausgeschieden. Bei directer Einführung von *Kreosotphosphit* in den Mastdarm wird fast alles Kreosot als solches durch den Harn wieder aus dem Körper entfernt. *Se.*

Barell. Guajacolsulfosäuren [5]). — Der Verfasser theilt mit, dafs es ihm gelungen ist, zwei isomere *Guajacolsulfosäuren* in Form ihrer Salze darzustellen und die freien Säuren krystallinisch

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 13, 249—250. — [2]) JB. f. 1897, S. 1899. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 569—575. — [4]) Daselbst, S. 172—174. — [5]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 31, 287.

abzuscheiden. Das Kaliumsalz der *o-Guajacolsulfosäure*, $C_6H_3.OCH_3.OH_{[1]}.SO_3K_{[2]}$, befindet sich unter dem Namen „*Thiokol*" als Specificum gegen Tuberkulose im Handel. Angaben über chemische Eigenschaften u. s. w. werden in Aussicht gestellt. *Gthr.*

Gust. Komppa. Ueber Nitrirung des Guajacols[1]). — Eine Lösung von reinem Guajacol in Eisessig (1:4) wird unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 4 Vol. Eisessig versetzt. Das auf Wasserzusatz sich ausscheidende Oel wird mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat scheiden sich lange, feine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 65° ab, die vielleicht als *Mononitroguajacol* anzusprechen sind. Der Destillationsrückstand wird aus Wasser umkrystallisirt und das von Herzig[2]) dargestellte *Dinitroguajacol* in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 123° gewonnen. Mit Acetylchlorid entsteht *Acetyldinitroguajacol*, gelbliche, tafelförmige Krystalle, die bei 114° schmelzen, in heifsem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Wasser sind. *Gthr.*

Ch. Moureu. Aethanbrenzcatechin und seine Derivate[3]). — Brenzcatechindinatrium liefert mit Dibromhydrin einen *Alkohol*, $C_6H_4=[-O-CH_{2[1]}-CH(CH_2OH)_{[2]}-O-]$, der bei 89 bis 90° schmilzt und bei 283 bis 286° siedet. Das entsprechende *Acetylderivat* siedet bei 185 bis 188° (unter 30 mm Druck). Mit Salpetersäure liefert das Aethanbrenzcatechin ein *Mononitroäthanbrenzcatechin* vom Schmelzp. 121° und der Formel: $(NO_2)_{[4]}C_6H_3=[-O-CH_{2[1]}-CH_{2[2]}-O-]$, *Aethanbrenzcatechinaldehyd* oder *Homopiperonal*, $(CHO)_{[4]}C_6H_3=[-O-CH_2-CH_2-O-]$, bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf den Protocatechualdehyd und krystallisirt in langen, weifsen, seideartigen Nadeln vom Schmelzp. 50 bis 51° und dem Siedep. 299°. Das entsprechende *Phenylhydrazon*, $C_9H_8O_2=N_2HC_6H_5$, schmilzt bei 107 bis 108°, das *Oxim*, $C_9H_8O_2=NOH$, bei 75 bis 75,5°, das *Nitril*, $C_8H_7O_2CN$, bei 105°. Letzteres liefert bei der Verseifung eine *Homopiperonylsäure*, $C_6H_3(COOH)(O_2C_2H_4)$, vom Schmelzp. 137°. Bei der Reduction von Nitroäthanbrenzcatechin mit Zinnchlorür erhält man *Amidoäthanbrenzcatechin* als zähes Oel vom Siedep. 162° (unter 9 mm Druck). Das *salzsaure Salz der Base* zersetzt sich bei 220°, das *Pikrat* bei 180°, die *Platinchloridverbindung* schmilzt unter Zersetzung bei 213°. *Sc.*

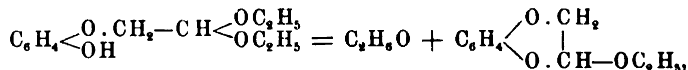
---

[1]) Oefversigt af Finska Vet.-Soc. Förhandl. 40; Ref. Chem. Centr. 69, II. 1169. — [2]) Monatsh. Chem. 3, 825; JB. f. 1883, S. 915. — [3]) Compt. rend. 126, 1426—1428; Bull. soc. chim. [3] 19, 507—511.

Ch. Moureu. Ueber das Aethandibrenzcatechin [1]). — *Aethandibrenzcatechin*, $C_6H_4(O)_2CH-CH(O)_2C_6H_4$, entsteht beim Erhitzen von Tetrabromacetylen (1 Mol.) mit Brenzcatechin (2 Mol.) und Kali (4 Mol.) in wässeriger Lösung, es bildet dünne Blättchen vom Schmelzp. 88 bis 89°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es *Brenzcatechin* und eine bei 130 bis 131° schmelzende *Verbindung* von der Formel $C_8H_8O_4$. *Se.*

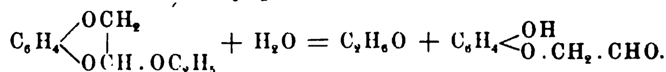
Ch. Moureu. Hydrolyse des Aethandibrenzcatechins [2]). — Die bei der Hydrolyse des Aethandibrenzcatechins erhaltene Verbindung, $C_8H_8O_4$ [3]), ist *Ortho-Oxyphenoxyessigsäure*, $C_6H_4OH_{[1]}-O.CH_2.COOH_{[2]}$. Beim Erhitzen verliert dieselbe Wasser, und bei 243° geht ein farbloses Oel über, das zu langen Prismen vom Schmelzp. 54 bis 56° erstarrt. Dieser Körper ist das innere Anhydrid obiger Säure, hat die Formel $C_6H_4=[-O_{[1]}-CO-CH_2-O_{[2]}-]$ und wird beim Kochen mit Wasser in die Säure $C_8H_8O_4$ zurückverwandelt. Die Ortho-Oxyphenoxyessigsäure bildet mit Phenylhydrazin eine *Verbindung* von der Formel $C_8H_8O_3.N_2HC_6H_5$, die bei 193° schmilzt. *Se.*

Ch. Moureu. Einige Acetale des Brenzcatechins [4]). — *Oxyacetalphenol*, $C_6H_4<^{OH_{[1]}}_{O.CH_2-CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}}{}_{[2]}$, bildet sich, wenn man das Mononatriumsalz des Brenzcatechins (1 Mol.) mit Monochloracetal (1 Mol.) und absolutem Alkohol fünf bis sechs Stunden auf 175° erhitzt. Das sich gleichzeitig bildende Diacetal entfernt man durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge, in der es unlöslich ist. Man säuert dann mit Salzsäure an und erhält das Monoacetal in Form eines schweren, sich beim Destilliren theilweise zersetzenden Oeles. Bei 210 bis 215° entweicht 1 Mol. Alkohol, und es bildet sich ein in Alkali unlöslicher Körper, das *Aethoxyäthan-Brenzcatechin*:



$$C_6H_4<^{O.CH_2-CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}}_{OH} = C_2H_6O + C_6H_4<^{O.CH_2}_{O.CH-OC_2H_5},$$

ein farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Oel vom Siedep. 247° und dem spec. Gew. 1,158 bei 0°, aus dem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Aldehydphenol entsteht, nach der Gleichung:



$$C_6H_4<^{OCH_2}_{OCH.OC_2H_5} + H_2O = C_2H_6O + C_6H_4<^{OH}_{O.CH_2.CHO}.$$

[1]) Compt. rend. 127, 69—71. — [2]) Daselbst, 276—278. — [3]) Siehe das vorhergehende Referat. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 19, 761—764; Compt. rend. 126, 1656—1658.

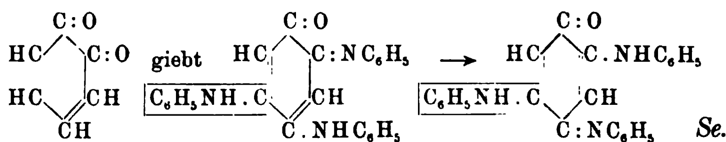
Dieser letztere wird auch bei zweistündigem Erhitzen von Monoacetal (10 g) mit verdünnter Schwefelsäure (100 g) erhalten. Die Verbindung siedet bei 139° (unter 9 mm Druck) ohne Zersetzung, sie bildet ein farbloses, zähflüssiges, schweres Oel, das in Wasser in der Kälte wenig, in warmem Wasser und Alkalien leicht löslich ist und aus letzterer Lösung durch Säuren ausgefällt wird. Es zersetzt sich beim Erhitzen über 225°, wobei sich wahrscheinlich *Aethylenbrenzcatechin*, $C_6H_4\langle {OCH \atop OCH_2}$ (mit Doppelbindung zwischen CH und CH) bildet. Den Essigäther des Aldehyds erhält man durch vierstündiges Erhitzen desselben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100°. Er bildet ein bei 141° (unter 9 mm Druck) siedendes, farbloses Oel, das sich beim Erhitzen über 220° zersetzt. Das *Diacetal*, das sich bei der Darstellung des Monoacetals bildet, ist eine ölige Flüssigkeit vom Siedep. 195 bis 197° (unter 9 mm Druck) und dem spec. Gew. 1,061 bei 0°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es einen Aldehyd, der in Aether wenig, in Wasser leicht löslich ist. *Sc.*

Julius Hesse. Ueber einige Abkömmlinge des Brenzcatechins[1]). — Das *1,2-Phenylendiäthyl-Orthoglyoxal*, $C_6H_4{=}O_2{=}HC{-}CH(OC_2H_5)_2$, bildet sich bei 16 stündigem Erhitzen von in Aethylalkohol vertheiltem *Brenzcatechindinatrium* mit *Dichloracetal* im Rohr auf etwa 200° als eine dicke, wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,1252 bei 14° und dem Siedep. 150° unter 22 mm Druck. Unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt, zersetzt sich die Verbindung, mit Salpetersäure giebt sie in essigsaurer Lösung ein gegen 125° unter Zersetzung schmelzendes Nitroproduct; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht sie unter Abspaltung der Aethylgruppen in *1,2,6-Trioxyhydrocumaron*, $C_8H_8O_4$, lange, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln oder kleine, gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 131°, über. Dieselben gehören dem monoklinen Krystallsysteme an und wurden von Zirngiebl gemessen. Das *1,2,6-Trioxyhydrocumaron* ist leicht löslich in Alkalien, in heifsem Wasser und Toluol, sowie in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig und Benzol. Mit Eisenchlorid giebt es eine tiefblaue Färbung. *Sc.*

C. Loring Jackson und Waldemar Koch: Die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins[2]). — Ebenso wie durch Einwirkung von Jod auf Hydrochinonblei *Benzochinon* entsteht, bildet sich das seither unbekannte *Orthochinon* aus Jod

[1]) Ber. 31, 598—601. — [2]) Daselbst, S. 1457—1460.

und Brenzcatechinblei bei Gegenwart von Chloroform unter Abscheidung von Jodblei. Aus der granatrothen Chloroformlösung läfst sich allerdings das Orthochinon nicht in fafsbarer Form abscheiden, doch wurde dessen Vorhandensein dadurch nachgewiesen, dafs sich aus der vom Brenzcatechin vollständig freien Chloroformlösung mittelst Schwefelammonium das *Brenzcatechin* reduciren liefs. Gasförmige Salzsäure wirkte auf die Chloroformlösung unter Bildung von *Monochlorbrenzcatechin*, kochendes Anilin unter Bildung von *Dianilidochinon* ein. Letzterer Körper ist identisch mit dem aus Parachinon bereiteten Dianilidochinonanil, was nur durch eine Umlagerung des zuerst entstandenen isomeren Dianilidochinonanils erklärt werden kann:



Se.

H. Cousin. Einige neue Derivate des Brenzcatechins [1]. — *Trichlorbrenzcatechin*, $C_6H_3Cl_3O_2 + H_2O$, entsteht durch Einwirkung einer Lösung von Chlor (6 Mol.) in Essigsäure auf die essigsaure Lösung von Brenzcatechin (1 Mol.) und Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser. Es fallen Krystalle aus, die sich aus Alkohol in weifsen Prismen abscheiden. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und schmelzen bei 104 bis 105°. *Dibrombrenzcatechine* waren zwei erhältlich. Das *α-Dibrombrenzcatechin* entsteht bei der Einwirkung von 4 Mol. Brom auf 1 Mol. Brenzcatechin in essigsaurer Lösung, es krystallisirt in farblosen Prismen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und bei 92 bis 93° schmelzen. Zur Herstellung des *β-Dibrombrenzcatechins* wird Dibrom-o-nitrophenol durch Zinn- und Salzsäure reducirt, das erhaltene Amin mit Natriumnitrit diazotirt und dann mit kochendem Wasser bei Gegenwart von Kupferpulver behandelt. Das *β*-Dibrombrenzcatechin bildet kleine, weifse Krystalle vom Schmelzp. 58 bis 60°. *Mononitroveratrol*, $C_6H_3.OCH_3.OCH_3.NO_2$[1:2:3], erhalten aus Jodmethyl und Mononitrobrenzcatechin bei Gegenwart von Kalilauge, bildet flache, lange, gelbliche Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und bei 64 bis 65° schmelzen. *Mononitroveratrol* [1:2:4] aus Jodmethyl und *β*-Mononitrobrenzcatechin ist identisch mit der schon von Merck [2])

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 102—106. — [2]) Ann. Chem. 108, 60.

dargestellten gleichnamigen Verbindung. *Mononitromonobrombrenzcatechin*, $C_6H_2 . NO_2 . Br . OH . OH [NO_2 : OH : OH = 3 : 1 : 2]$, aus 1 Mol. Mononitrobrenzcatechin und 2 Mol. Brom, bildet längliche, goldgelbe Prismen vom Schmelzp. 109 bis 110°. *Mononitromonobrombrenzcatechin* [4 : 1 : 2] krystallisirt in goldgelben Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind; Schmelzp. 138 bis 140°. *Mononitromonobromveratrol* bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 111 bis 112°. *Mononitrodibromveratrol* [3 : 1 : 2], erhalten aus Brom und Nitroveratrol oder aus Dibromveratrol und rauchender Salpetersäure, bildet kleine, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 149 bis 150°, die in heifsem Alkohol löslich sind. *Brenzcatechinmonosulfosäure*, $C_6H_3 . OH_{[1]} . OH_{[2]} . SO_3H_{[3]}$, gewonnen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Brenzcatechin, bildet eine strahlige, zerfliefsliche Masse vom Schmelzp. 52 bis 54°, deren *Kaliumsalz* und *Baryumsalz* dargestellt wurden. *Brenzcatechindisulfosäure*, $C_6H_4O_2 . (SO_3H_{[3]}) (SO_3H_{[5]})$, durch Erhitzen von Brenzcatechin (5 g) und 20 g Schwefelsäure (30 Proc. SO_3 enthaltend) auf dem Wasserbade dargestellt, ist eine strahlige, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, deren *Kaliumsalz* und *Baryumsalz* in Prismen krystallisiren. *Se.*

H. Cousin. Ueber einige neue Derivate des Homobrenzcatechins [1]). — Durch Einwirkung von Jodmethyl (1 Mol.) auf Homobrenzcatechin (1 Mol.) entsteht ein Gemisch von *Kreosol*, $CH_3 C_6H_3 . OCH_{3[3]} . OH_{[4]}$, und seines Isomeren, $CH_3 . C_6H_3 . OH_{[3]} . OCH_{3[4]}$. Jodmethyl im Ueberschufs giebt *Homoveratrol*, $C_7H_6 . (OCH_3)_2$. Aethyljodid giebt analoge Resultate; mit einem Ueberschufs desselben erhält man den *Diäthyläther*, $C_7H_6(OC_2H_5)_2$, eine farblose Flüssigkeit, die bei 227 bis 230° siedet. Der *Diacetyläther*, $C_7H_6(OCOCH_3)_2$, erhalten aus Homobrenzcatechin und Essigsäureanhydrid, ist eine farblose, zähe Flüssigkeit, die bei 262 bis 264° unter theilweiser Zersetzung siedet. Der *Dibenzoyläther*, $C_7H_6(OCOC_6H_5)_2$, bildet kleine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 58°. — *Trichlorhomobrenzcatechin*, $C_7H_5Cl_3O_2 + 2 H_2O$, durch Behandeln einer essigsauren Lösung von Homobrenzcatechin mit einem Chlorstrom erhalten, bildet weifse Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und im wasserfreien Zustande bei 179 bis 180° schmelzen. *Trichlormethylorthochinon*, $C_7H_3Cl_3O_2$, wird erhalten durch Einwirkung eines Chlorstromes oder von Salpetersäure auf eine essigsaure Lösung des Trichlorhomobrenzcatechins. Die Verbindung krystallisirt in mikroskopisch

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 231—234 (Schlufs der vorigen Abhandlung).

kleinen, rothen Blättchen, die in Alkohol wenig, leichter in Essigsäure löslich sind und bei 97 bis 98° schmelzen. — *Tribromhomobrenzcatechin*, erhalten durch Einwirkung von Brom auf eine essigsaure Lösung von Homobrenzcatechin, bildet weifse, seidenartige Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 164°. Das entsprechende Chinon ist ein braunes, krystallinisches Pulver, das bei 117 bis 118° schmilzt. — *5-Nitrohomobrenzcatechin*, $C_7H_7O_2.NO_{2[5]}$, wird erhalten durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Homobrenzcatechin. Es wird mit Wasserdampf abgetrieben und krystallisirt in goldgelben, flachen Krystallen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 79 bis 80° schmelzen. *5-Nitrohomoveratrol*, $C_7H_5(OCH_3)_2.NO_{2[5]}$. Aus Nitrohomobrenzcatechin und Jodmethyl bei Gegenwart von Kali erhält man diesen Dimethyläther, der in Form gelblicher Blättchen vom Schmelzp. 58 bis 60° krystallisirt. Oxydirt man denselben mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, so bildet sich *5-Nitroveratrinsäure*, $CO_2H.C_6H_2.(OCH_3)_2.NO_{2[5]}$. *6-Nitrohomobrenzcatechin*, $C_7H_5(OH)_2NO_{2[6]}$, wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine wässerige Lösung von Homobrenzcatechin und Natriumnitrat. Es krystallisirt in gelblichen, bei 180° schmelzenden Nadeln und bildet mit Basen orangerothe Salze. — *6-Nitrohomoveratrol*, $C_7H_5(OCH_3)_2.NO_{2[6]}$, erhalten aus der vorstehenden Verbindung durch Methylirung, bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 117°. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Homobrenzcatechin wurde nur *eine* Sulfoverbindung erhalten, die *Homobrenzcatechinmonosulfosäure*, $C_7H_6-(OH)_2SO_3H$, eine zerfliefsliche, krystallinische, leicht lösliche Masse vom Schmelzp. 93 bis 94°. Das *Kaliumsalz* dieser Säure bildet weifse Nadeln, welche beim Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischem Kali in *homoveratrolsulfosaures Kalium*, kleine, weifse Prismen, übergehen. *Sc.*

H. Cousin. Beiträge zur Kenntnifs der Derivate des Brenzcatechins und Homobrenzcatechins [1]). — Die umfangreiche Abhandlung bespricht schon früher [2]) Mitgetheiltes nochmals ausführlich und im Zusammenhang. Nachzutragen ist Folgendes: Das *Trichlorbrenzcatechin*, $C_6H_3Cl_3O_2 + H_2O$, vom Schmelzp. 104 bis 105°, giebt im Vacuum über Schwefelsäure nur die Hälfte seines Krystallwassers ab und liefert ein zweites Hydrat, $C_6H_3Cl_3O_2 + {}^1/_2H_2O$, welches aus trockenem Benzol in kleinen, glänzenden

[1]) Ann. chim. phys. [7] 13, 480—555. — [2]) Vgl. die vorangehenden Referate.

Prismen vom Schmelzp. 134° krystallisirt. Wasserfreies Trichlorbrenzcatechin war nicht zu erhalten. *α-Dibrombrenzcatechin*, $C_6H_2(OH)_2Br_{2[1,2,3,4]}$, giebt sowohl mit Brom, als beim Erwärmen mit Schwefelsäure Tetrabrombrenzcatechin. Mit Salpetersäure liefert es kein Chinonderivat, sondern harzige Substanzen, mit Jodmethyl *Dibromveratrol* vom Schmelzp. 91°, mit Essigsäureanhydrid einen *Diacetylester* in schönen, weifsen, bei 109 bis 110° schmelzenden Nadeln. Der *Diacetylester* des *β-Dibrombrenzcatechins*, $C_6H_2(OCOCH_3)_2Br_{2[1,2,3,5]} + H_2O$, bildet farblose Plättchen vom Schmelzp. 95 bis 96°. Mit Jodmethyl reagirt das *β-Dibrombrenzcatechin* nicht. Da die Constitution des *4-Mononitroveratrols* durch Moureu [1]) sichergestellt wurde, und da nur zwei Mononitroveratrole möglich sind, so mufs dem mit Wasserdämpfen flüchtigen *α-Mononitrobrenzcatechin* die Formel $C_6H_3(OH)_2(NO_2)_{[1,2,3]}$, dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen *β-Mononitrobrenzcatechin* die Formel $C_6H_3(OH)_2(NO_2)_{[1,2,4]}$ zukommen. Vom *Monobrom-3-nitrobrenzcatechin* wurde das *Ammoniumsalz* (kleine, gelbrothe Prismen), vom *Monobrom-4-nitrobrenzcatechin* das *Baryumsalz* (orangerothe Nadeln) dargestellt. Zur Darstellung des *Homobrenzcatechins* in gröfseren Mengen wurde eine Vorschrift angegeben. Das *Tribrommethyl-o-chinon* (Schmelzp. 117 bis 118°) bildet mikroskopische, granatrothe Blättchen. Vom *6-Nitrohomobrenzcatechin* wurde das *Kaliumsalz*, $C_7H_6KNO_4 + H_2O$, dargestellt, es bildet orangerothe Nadeln, welche erst bei 130° ihr Krystallwasser verlieren. Das *6-Mononitrohomoveratrol* (Schmelzp. 117°) entsteht, aufser beim Methyliren des 6-Mononitrohomobrenzcatechins, auch beim Nitriren des *Homoveratrols*. Es mufs ihm somit die Formel $C_6[CH_{3[1]}, H_{[2]}, OCH_{3[3]}, OCH_{3[4]}, H_{[5]}, NO_{2[6]}]$ zukommen. Durch Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung, sowie durch Chromsäure wird es nur sehr wenig angegriffen. Von der *Homobrenzcatechinmonosulfosäure* wurde auch das *Baryumsalz*, $(C_7H_7O_2SO_3)_2Ba + 3H_2O$, dargestellt. Es bildet kleine, längliche, weifse, aber an der Luft roth werdende Prismen. Die *Homoveratrolsulfosäure* läfst sich, aufser aus Jodmethyl und Homobrenzcatechinsulfosäure, auch direct durch Sulfuriren von *Homoveratrol* darstellen. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Se.*

H. Cousin. Neue Halogenderivate des Guajacols und Veratrols [2]). — *Trichlorguajacol*, $C_7H_5Cl_3O_2$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Guajacol in Chloroform und

[1]) JB. f. 1896, S. 1185. — [2]) Compt. rend. 127, 759—760.

bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°. — *Trichlorveratrol*, $C_8H_7Cl_3O_2$, wird erhalten aus Jodmethyl und Trichlorguajacol oder aus Jodmethyl und Trichlorbrenzcatechin. Es bildet lange, weifse Nadeln, die bei 68 bis 69° schmelzen. *Dibromguajacol*, $C_7H_6Br_2O_2$, entsteht aus 1 Mol. Guajacol und 4 At. Brom und bildet weifse, glänzende Nadeln. Mit Jodmethyl erhält man aus dieser Verbindung *Dibromveratrol* [1]). *Tetrabromguajacol*, $C_7H_4Br_4O_2$, wird erhalten bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Guajacol in der Form länglicher Prismen vom Schmelzp. 160°. Aus Tribromguajacol und Jodmethyl bildet sich *Tribromveratrol*, feine, glänzende, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 83 bis 84°. *Se.*

Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von Pyrocatechin-p-sulfosäure aus m-Halogenphenol-p-sulfosäuren durch Alkalischmelze. [D. R.-P. Nr. 97099] [2]). — [Man verschmilzt das Natriumsalz der m-Halogenphenolsulfosäure mit $^1/_2$- oder 1 mal dem gleichen Gewicht an kaustischem Natron unter Zugabe von Wasser im offenen oder geschlossenen Gefäfse während acht bis zehn Stunden bei 250°. Die Schmelze löst man in Wasser, neutralisirt mit einem geringen Ueberschufs an Schwefelsäure, verdunstet die Lösung zur Syrupconsistenz, läfst erkalten, entfernt das ausgeschiedene Natriumsulfat und wäscht letzteres mit kaltem Wasser nach. Die erhaltene wässerige Lösung der *Pyrocatechinsulfosäure* liefert beim Erhitzen mit Mineralsäuren sehr reines *Pyrocatechin*. *Sd.*

C. André. Ueber das Guajacyl [3]). — *Guajacyl* ist *guajacolmonosulfosaures Calcium*, $(C_7H_7O_2.SO_3)_2Ca$. Zu seiner Darstellung versetzt man geschmolzenes Guajacol (100 g) vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure (100 g), läfst das Gemisch 48 Stunden lang stehen, löst es in der sechs- bis siebenfachen Menge Wasser, erhitzt auf ungefähr 80° und sättigt mit Calciumcarbonat. Der Abdampfrückstand wird mit der vier- bis fünffachen Menge Alkohol aufgenommen und nach dem Verdampfen das Guajacyl als taubengraues, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver gewonnen. Das Guajacyl findet als Anästheticum Verwendung. *Se.*

Friedrich Alefeld und Wilhelm Vaubel. Ueber die Darstellung von Farbstoffen aus Hydroxylderivaten der aromatischen

---

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Patentbl. 19, 376. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 324—328.

Reihe mit Hülfe des elektrischen Stromes [1]). — Bei der Einwirkung eines elektrischen Stromes von 3 bis 5 Volt Spannung und 5 bis 10 Amp. Dichte pro Quadratdecimeter Elektrodenoberfläche auf Hydroxylderivate der aromatischen Reihe, namentlich auf *Resorcin* und verwandte Körper im Anodenraume, während sich im Kathodenraume eine anorganische Säure oder ein lösliches Salz derselben befindet, entstehen färbende Producte, welche als Farbstoffe keine Verwendung finden können, da sie zu wenig licht-, alkali- und säureecht sind. Die so erhaltenen Resorcinderivate bilden meist schwarze, glänzende Körper, die wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind. Das aus p-Diazobenzolsulfosäure und Resorcin erhältliche *Resorcingelb* wird im Anodenraume vollständig zersetzt, ohne dafs sich ein gefärbtes Resorcinderivat bildet. Die aus *Gallussäure* und *Gerbsäure* erhaltenen, ebenfalls in Wasser schwer löslichen Farbstoffe zeigen nach Verwendung von Beizmitteln gröfsere Echtheit. Bei Einwirkung von Säureresten auf die Fluoresceïne entstehen aus denselben in schwach alkalischer Lösung rothe Farbstoffe von verschiedener Abtönung. Auch die *Eosine* erleiden durch die Säurereste mit Hülfe des elektrischen Stromes eine Aenderung in der Abtönung. Ebenso wie aus den Benzolderivaten lassen sich auch aus den Naphtolen, ihren Sulfosäuren, sowie den leicht oxydirbaren Dioxynaphtalinen Farbstoffe erhalten. *Se.*

Carl Kietaibl. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther [2]). — Der bereits von Weselsky [3]) durch Behandlung von Resorcin mit ätherschwefelsaurem Kalium dargestellte *Resorcinmonoäthyläther* entsteht neben Resorcindiäthyläther bei der Einwirkung von in Alkohol gelöstem Natriumäthylat und Jodäthyl auf die ätherische Lösung des Resorcins. Das sich beim Aufnehmen des Reactionsproductes mit Wasser abscheidende dunkelbraune Oel wird mit Wasserdampf destillirt und der Resorcinmonoäthyläther, $C_6H_4(OH)(OC_2H_5)$, dem ätherischen Auszuge des Destillates durch Schütteln mit 10 proc. Kalilauge entzogen. Die Verbindung siedet bei 246 bis 247° und ist eine schwach gelbe, dickliche Flüssigkeit, die sich bei Belichtung schnell dunkel färbt und schwer von Wasser, leicht von den üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen wird. In die Lösung von Resorcinmonoäthyläther (15 g) in Alkohol (28 g) wird nach Zusatz von Eisessig (etwa 25 g) langsam Natriumnitrit (10 g in

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 297. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 536—556; Wien. Akad. Ber. 107, 604—624. — [3]) JB. f. 1880, S. 1395.

etwa 20 ccm Wasser gelöst) eingetragen. Die Temperatur wird durch Kühlung auf — 1° gehalten; eine Entwickelung von Stickoxydgasen wurde nicht bemerkt. Es entstehen so vier Producte: *α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther*, *β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther*, *Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther* und eine bei 176° schmelzende *Verbindung*. Der α- und der β-Orthoäther können der sich bei obiger Reaction zuerst ausscheidenden rothen Krystallmasse durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Benzol entzogen werden, die Paraverbindung bleibt ungelöst zurück. Beim Abkühlen der Benzollösung scheidet sich zuerst der α-Orthoäther aus, der β-Orthoäther läfst sich durch Krystallisation der etwa auf die Hälfte eingedampften Mutterlauge gewinnen. — Der *α-Orthonitrosoresorcinmonoäthyläther*, $C_6H_3(NO)(OH)(OC_2H_5)$, Schmelzp. 133,5°, krystallisirt aus Benzol in goldglänzenden, feinen Krystallnadeln, die in siedendem Wasser schwer, in warmem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und die Liebermann'sche Reaction geben. Das *Kaliumsalz*, $C_8H_8NO_3K$, dieses Nitrosoäthers bildet olivgrüne, feine, glänzende, das *Natriumsalz* feine, grünlichbraune Krystallnadeln. Zinnchlorür in verdünnter salzsaurer Lösung reducirt die Nitrosoverbindung in kalter, concentrirter, alkoholischer Lösung zu *α-3-Aethoxy-ortho-amidophenol-chlorhydrat*, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2 . HCl$, schönen, zerfliefslichen, sich an der Luft bald violett färbenden, bald farblosen Prismen, die beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140 bis 180° unter Ammoniakentwickelung in *α-3-Aethoxycarbonylorthoamidophenol*, $C_7H_4NO_2(OC_2H_5)$, übergehen. Diese Carbonylverbindung krystallisirt aus Benzol in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmelzp. 150,5 bis 151°, die von den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen werden. Der α-Orthonitrosoresorcinmonoäthyläther und das α-3-Aethoxyorthoamidophenolchlorhydrat enthalten also die Nitroso- bezw. Amidogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe. Der *β-Orthonitrosoresorcinmonoäthyläther*, $C_6H_3(NO)(OH)(OC_2H_5)$, bildet, aus Benzol umkrystallisirt, gelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 102°, die in Alkohol, Benzol und Aether schwerer löslich sind wie die α-Verbindung und die Liebermann'sche Farbenreaction geben. Das *Natriumsalz* der Verbindung ist ein dunkelrothes, krystallinisches Pulver, das *Silbersalz* ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag. Zinnchlorür in salzsaurer Lösung führt den β-Orthonitrosoresorcinmonoäthyläther in das *β-3-Aethoxyorthoamidophenolchlorhydrat*, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2 . HCl$, farblose, prismatische, sich an der Luft violett färbende Krystalle über, die beim Schmelzen mit Harnstoff in *β-3-Aethoxycarbonyl-*

orthoamidophenol, $C_9H_9O_3N$, weifse Krystallnadeln vom Schmelzp. 125°, übergehen. Ob die vorerwähnten Verbindungen wahre Nitrosokörper oder Oxime sind, mufs zunächst unentschieden gelassen werden. Für die Nitrosoformel spricht der Umstand, dafs die Darstellung von Diäthyläthern nicht gelang. Der in Wasser, Aether und Benzol fast unlösliche *Paranitrosoresorcinmonoäthyläther*, $C_6H_3(NO)(OH)(OC_2H_5)$, scheidet sich aus Alkohol in hell citronengelb gefärbten, glanzlosen, nadelförmigen Krystallen ab, die sich bei 210° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen, und ebenfalls die Liebermann'sche Reaction geben. Das *Natriumsalz* der Verbindung bildet graugrüne Krusten, durch Zinnchlorür und Salzsäure wird dieses Nitrosoproduct in *3-Aethoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, grofse, glänzende, farblose Nadeln bezw. schön ausgebildete prismenförmige Krystalle übergeführt. Letztere gehören dem rhombischen System an, sie wurden durch von Lang gemessen. Als Paraderivat liefert diese Verbindung mit Harnstoff keinen Carbonylkörper, bei der Oxydation mit Natriumdichromat entsteht aus ihr *Aethoxychinon* [1]; ob sie als Oxim oder als wahres Nitrosoproduct aufzufassen ist, konnte noch nicht festgestellt werden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther entsteht als Hauptmenge das α-Orthoproduct, in geringerer Menge die β-Verbindung, das Paraderivat und eine bei 176° schmelzende Substanz in untergeordnetem Mafse. Letztere Verbindung krystallisirt aus siedendem Alkohol in seideglänzenden, grünlichgelben, lockeren Nadeln, welche in siedendem Wasser schwer löslich sind und ebenfalls mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction geben. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht abgeschlossen, seine Bildung erfolgt vielleicht in der Weise, dafs sich der Nitrosoresorcinmonoäthyläther mit einem weiteren Molekül Resorcinmonoäthyläther condensirt und dieses Zwischenproduct dann weiter nitrosirt wird. *Se.*

J. T. Hewitt und F. Dixon. Condensation von Chloralhydrat mit Orcinol [2]. — Bei 16stündigem Erhitzen von Chloralhydrat mit *Orcin* in wässeriger Lösung auf 100° entsteht ein farbloser Körper vom Schmelzp. 252 bis 263° und den Eigenschaften einer Säure. Er hat die Formel $C_{16}H_{16}O_6$, sein Molekulargewicht liegt zwischen 296 und 336. Beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre verliert diese Säure 1 Mol. Wasser und geht in ein fast farbloses *Lacton*, $C_{16}H_{14}O_5$, über. Erhitzt man die

---

[1] Kraus, JB. f. 1891, S. 1384 ff. — [2] Chem. News 77, 207; Chem. Soc. J. 73, 397—402; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1925.

Säure mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid, so bildet sich ein farbloses *Triacetylderivat* des Lactons vom Schmelzp. 189°. Ein unscharf schmelzendes *Tribenzoylderivat*, $C_{37}H_{26}O_8$, des Lactons entsteht beim Kochen der Säure mit überschüssigem Benzoylchlorid und Eingiefsen der heifsen Lösung in Petroleumäther. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Petroleumäther, sie verwandelt sich bei längerem Liegen in verdünntem Alkohol in ein *Dibenzoylderivat* der Säure. Letzteres hat die Formel $C_{30}H_{24}O_8$, es schmilzt bei 204° und ist in Alkohol leicht löslich. *Se.*

C. F. Boehringer und Söhne in Waldheim bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenol vermittelst der sauren Phosphorsäureester. [D. R.-P. Nr. 98522] [1]). — Erhitzt man Eugenol mit Phosphoroxychlorid und behandelt man das entstandene *Chlorid*, $(C_3H_5)(CH_3O)=C_6H_3.O.POCl_2$, mit Wasser, so erhält man die *Eugenolphosphorsäure*, $(C_3H_5)(CH_3O)=C_6H_3.O.PO(OH)_2$. Diese Säure schmilzt wasserhaltig bei 46 bis 50° und wasserfrei bei 105° und ist eine starke, zweibasische Säure. Erhitzt man diese Säure mit verdünntem Alkali, so entsteht glatt *Isoeugenolphosphorsäure*, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, wasserhaltig bei 105 bis 106°, wasserfrei bei 133° schmilzt. Erhitzt man deren saures Alkalisalz auf 150°, so werden glatt *Isoeugenol* und Alkalisalze der Metaphosphorsäure gebildet. Man kann auch die Eugenolphosphorsäure mit alkoholischem Alkali erhitzen, wodurch man direct Isoeugenol erhält. *Sd.*

Ludwig Hantower und Ernst Täuber. Zur Kenntnifs der Chromotropsäure [2]). — Als *Chromotropsäure* bezeichnet man die *1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure*. Die Säure liefert mit 1 Mol. oder mit 2 Mol. von Diazoverbindungen werthvolle Farbstoffe. Die Verfasser versuchten die Frage zu entscheiden, ob die Azofarbstoffe, welche sich von der Chromotropsäure ableiten, p- oder o-Oxyazofarbstoffe seien. Zu diesem Zwecke wurde die *Phenylazochromotropsäure* mittelst Zinnchlorür und Salzsäure gespaltet. Die dabei entstandene *Amidochromotropsäure* geht durch Oxydation mit Salpetersäure über in die *8-Oxy-1,2-naphtochinon-3,6-disulfosäure*, deren *Dinatriumsalz* in goldgelben Prismen krystallisirt. Durch Erhitzen mit o-Toluylendiamin entsteht das *Natriumsalz* der *Toluoxynaphtazindisulfosäure*, $C_{17}H_{10}Na_2N_2S_2O_7$. Die Phenylazochromotropsäure ist demnach ein Orthooxyazofarbstoff. *L. H.*

P. Jannasch und E. Kölitz. Darstellung von Dimethoxydiphenyl [3]). — Durch zwölfstündige Einwirkung von drahtförmigem

[1]) Patentbl. **19**, 607. — [2]) Ber. **31**, 2156—2159. — [3]) Daselbst, S. 1745—1746.

Natrium (3 g) auf *o-Jodanisol* (25 g) in Xylollösung (50 bis 60 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur und sieben- bis achtstündiges Erhitzen der Mischung auf 180 bis 200° entsteht *Dimethoxydiphenyl*, das sich aus den zwischen 170 und 320° übergehenden Antheilen des Reactionsproductes in Krystallen abscheidet und aus Alkohol in langen, säulenförmigen, derben, weifsen Prismen vom Schmelzp. 155° und dem Siedep. 299,5 bis 301° krystallisirt. *Se.*

Otto Rosauer. Trennung der Dimethyläther des Pyrogallols und des Methylpyrogallols [1]. — Der käufliche Pyrogalloldimethyläther (Siedep. 250 bis 270°), ein Gemisch verschiedener Verbindungen, läfst sich durch fractionirte Destillation in zwei, von 250 bis 260° und 260 bis 270° constant siedende Fractionen zerlegen. Je 50 g der höher siedenden Fraction werden in 500 g wasserfreiem Benzol gelöst und 7,5 g bandförmiges Natrium zugegeben. Während der Einwirkung des Natriums, welche in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich zu gehen hat, mufs zuerst gekühlt, schliefslich erwärmt werden. Dann wird Chlorkohlensäureäther (35,25 g) unter Kühlung zugegeben, nach Beendigung der sehr energischen Reaction vom Chlornatrium abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen. Aus den aus dieser Lösung erhaltenen Krystallen lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol prismatische Krystalle und feine Krystallnadeln abscheiden, welche durch fractionirte Destillation im Wasserstoffvacuum in zwei unter 20 mm Druck bei 191° und bei 170 bis 185° siedende Antheile zerlegt werden können. Aus der unter 191° übergehenden Flüssigkeit ist unter 50 mm Druck ein bei etwa 188° siedendes Product erhältlich, aus der sich der *Kohlensäureäther* des *Dimethylpyrogallols*, $C_6H_3(OCH_3)_2OCOOC_2H_5$, abscheiden läfst. Der Siedepunkt dieser beim Abkühlen erstarrenden Masse liegt unter 15 mm Druck bei 182 bis 185°, aus Methylalkohol krystallisirt sie in farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 63 bis 65°, beim Verseifen mit Baryumhydroxyd liefert sie *Pyrogalloldimethyläther*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$, ein unter 14 mm Druck bei 140 bis 141° siedendes Oel, das in einer Kältemischung zu feinen Krystallnadeln vom Schmelzp. 49° erstarrt und durch Jodwasserstoffsäure zu *Pyrogallol* (Schmelzp. 128 bis 129°) reducirt wird. Das oben erwähnte, bei 191° siedende Product ist der *Kohlensäureäther eines Methylpyrogalloldimethyläthers*, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2(OCOOC_2H_5)$, der aus Alkohol in kurzen, farblosen, durchscheinenden, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 111 bis 113° krystallisirt und durch

[1]) Monatsh. Chem. **19**, 557—570; Wien. Akad Ber. **107**, 590—603.

Baryumhydroxyd zu *Methylpyrogalloldimethyläther*, $C_6H_2(CH_3)(OH)(OCH_3)_2$[1]), einer unter 12 mm Druck bei 145 bis 146° destillirenden farblosen Flüssigkeit, verseift wird. Dieser Dimethyläther schmilzt nach dem Erstarren bei 29 bis 30°; er wird durch Jodwasserstoffsäure zu *Methylpyrogallol (Methyltrioxybenzol)*, $C_6H_2CH_3(OH)_3$[2]) [Schmelzp. 119°][3]), reducirt. Aus letzterer Verbindung konnte beim Schmelzen mit der zehnfachen Menge Aetzkali — wobei sich reichlich Wasserstoff entwickelt — *Gallussäure* (Schmelzp. 222 bis 240°) gewonnen werden. Die Ausbeute an Methylpyrogalloldimethyläther aus den zwischen 260 und 270° siedenden Antheilen des Buchenholztheers beträgt über 40 Proc. — Durch vier- bis fünfstündige Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 134° auf Methylpyrogallol entsteht *Triacetylmethylpyrogallol*, $C_6H_2CH_3(OCOCH_3)_3$. Dieses bei 99° schmelzende Acetylderivat läfst sich durch allmähliches Verdunsten seiner Benzol-Ligroinlösung in besonders schönen Krystallen erhalten. Dieselben wurden durch v. Lang krystallographisch untersucht; ihr Krystallsystem war indessen nicht mit Sicherheit bestimmbar. *Se.*

J. Herzig. Ueber Condensationsproducte des Phloroglucins und Phloroglucids[4]). — Beim Verseifen des Acetylphloroglucids mit Kalilauge oder Schwefelsäure entsteht unter Umständen ein gelbes Condensationsproduct des Phloroglucids mit Essigsäure. Zur Erforschung der Art dieser Condensation läfst sich mit Vortheil die Acetylbestimmungsmethode von Wenzel[5]) benutzen. Beim Erhitzen des Acetylphloroglucins mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser auf Wasserbadtemperatur wird alle Essigsäure abgespalten, ohne dafs es zur Bildung des gelben Condensationsproductes kommt. Bei gröfserer Concentration der Säure und Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht weniger Essigsäure unter gleichzeitiger Bildung des gelben Körpers. Auf je 2 Mol. Acetylphloroglucin wird 1 Mol. Essigsäure zur Condensation verwandt. Ebenso verhalten sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure das *Acetyldiäthylphloroglucin*, schöne, lange Nadeln vom Schmelzp. 54 bis 55°, und das *Monoäthylacetylphloroglucin*. — Bei der Zersetzung des früher erwähnten Condensationsproductes aus Phloroglucin und Essigsäure mit Alkalien läfst sich niemals Phloroglucin zurückerhalten, es geht also wahrscheinlich aufser der Condensation beider Phloroglucinmoleküle mit Essigsäure eine An-

[1]) JB. f. 1878, S. 567 f., 599; f. 1879, S. 530 ff. — [2]) l. c. — [3]) Nach A. W. Hofmann: 129°. — [4]) Monatsh. Chem. 19, 376—383; Wien. Akad. Ber. 107, 426—433. — [5]) JB. f. 1897, S. 1050.

hydridbildung zwischen den beiden Phloroglucinresten vor sich. Nach der vorerwähnten Methode von Wenzel wurde ferner nachgewiesen, dafs das *Phloroglucid* fünf Hydroxyle besitzt, da dem Acetylphloroglucid die Formel $C_{12}H_5(OC_2H_3O)_5$ zukommt. Bei der Bildung des gelben Körpers aus Acetylphloroglucid condensirt sich ein Phloroglucidrest mit 1 Mol. Essigsäure. *Se.*

H. Weidel. Ueber das Methylphloroglucin [1]. — Entsprechend der Synthese des Phloroglucins [2] aus salzsaurem symmetrischem Triamidobenzol, läfst sich *Methylphloroglucin*, $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$, nach der Gleichung: $C_6H_2(CH_3)(NH_2, HCl)_3 + 3H_2O = C_6H_2(CH_3)(OH)_3 + 3NH_4Cl$, durch 30stündiges Kochen von salzsaurem Triamidotoluol (150 g) mit Wasser (6000 ccm) erhalten. Das Methylphloroglucin kann der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Amylalkohol vollständig entzogen werden, das gereinigte Product wird schliefslich in Essigäther gelöst und in diese Lösung so lange Xylol getropft, bis eine bleibende Trübung entsteht. Methylphloroglucin krystallisirt bei längerem Stehen aus dieser Mischung in feinen, weifsen, glanzlosen, krystallwasserfreien Nadeln vom Schmelzp. 214 bis 216°. Es ist schon in der Kälte leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther, sowie in warmem Eisessig, wenig in siedendem Xylol, unlöslich in Benzol und Ligroin. Eisenchlorid färbt auch sehr verdünnte Lösungen des Methylphloroglucins blauviolett; ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspan wird durch Methylphloroglucin rothviolett gefärbt. Die Verbindung vermag sowohl als dreiwerthiges Phenol, als auch als Keton zu reagiren, ihre Reactionsfähigkeit scheint gröfser zu sein als die des Phloroglucins. — *Triacetylmethylphloroglucin*, $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_3O)_3$, bildet sich beim Erhitzen des Methylphloroglucins (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (8 bis 10 Thle.) auf 138° als weifse, lockere Krystallmasse vom Schmelzp. 52°. — *Methylphloroglucintrikohlensäureester*, $C_6H_2(CH_3)(OCOOC_2H_5)_3$, entsteht beim Eintröpfeln von Chlorkohlensäureester (12 g) in die mit 81 proc. Natriumhydroxyd (4,5 g) versetzte Lösung von Methylphloroglucin (5 g) in Wasser (30 ccm). Dieser Ester ist ein dickes, farb- und geruchloses Oel, welches unter 17 mm Druck bei 245 bis 248° siedet und auch beim Abkühlen auf —20° nicht krystallisirt. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalt gehaltene Lösung von Methylphloroglucin (1 Thl.) in Methylalkohol (10 Thle.) entsteht *Methylphloroglucin-α-monomethyläther*,

[1] Monatsh. Chem. 19, 223—235; Wien. Akad. Ber. 107, 280—292. — [2] JB. f. 1897, S. 1937.

$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(OCH_3)$, welcher zur Reinigung zunächst im Vacuum destillirt wird. Er siedet unter 20 mm Druck zwischen 195 bis 198°, das erstarrende Destillat wird aus siedendem Xylol umkrystallisirt. Der Monomethyläther bildet farblose, glänzende, dünne, monokline Nadeln vom Schmelzp. 124°, die in Alkohol und Essigäther leicht, in Wasser, sowie in Ligroin nur beim Kochen etwas löslich sind und durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung nicht gefärbt werden. Wird in die methylalkoholische Lösung des Monomethyläthers wiederholt unter Erwärmen Salzsäure geleitet, so entsteht, während ziemlich viel Monomethyläther unverändert bleibt, der *Methylphloroglucin-α-dimethyläther*, $C_6H_2(CH_3)(OH)(OCH_3)_2$, eine rein weiſse, lockere, aus feinen Nadeln bestehende Masse vom Schmelzp. 60 bis 61° und dem Siedep. 178 bis 180° (unter 20 mm Druck). — Vor der Bildung des Methylphloroglucin-α-monomethyläthers kommt es zum Auftreten eines krystallisirten Salzsäureadditionsproductes; das Methylphloroglucin tritt also bei der Esterification wohl als Ketoverbindung in Reaction. Durch schmelzendes Kali wird das Methylphloroglucin vollständig zersetzt, mit salzsaurem Hydroxylamin reagirt es als Keton unter Bildung dunkler, kleiner, harter Krystalle, vermuthlich einer Mischung des *Dioxims* und des *Trioxims* des *Methylphloroglucins*. *Se.*

H. Weidel und F. Wenzel. Ueber das 2,4-Dimethylphloroglucin [1]). — Das *2,4-Dimethylphloroglucin*, $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$, läſst sich durch 18- bis 24-stündiges Kochen des salzsauren Triamidometaxylols (1, 3-Dimethyl-2, 4, 6-Triamidobenzol) (100 g) mit Wasser (5 Liter) unter Einleiten von Kohlensäure erhalten. Dem Reactionsproducte wird das Dimethylphloroglucin durch Ausschütteln mit Aether entzogen und nach vorheriger Reinigung durch Vermischen seiner Lösung in Eisessig mit Xylol zunächst in Verbindung mit Krystallessigsäure, die sich beim Umkrystallisiren aus siedendem Xylol verflüchtigt, erhalten. Das Dimethylphloroglucin bildet schwach gelblichweiſse, glänzende Nadeln des monoklinen Systems vom Schmelzp. 163°, die in der Kälte von Wasser, Alkohol, Essigäther und Eisessig, sowie von warmem Aether und Xylol aufgelöst werden. Aus Wasser krystallisirt das Dimethylphloroglucin [2]) in sehr schön ausgebildeten, glänzenden, wahrscheinlich monoklinen Krystallen von der Formel

---

[1]) Monatsh. Chem. 19, 236—248; Wien. Akad. Ber. 107, 293—311. — [2]) Die Krystalle des wasserfreien und des wasserhaltigen Dimethylphloroglucins wurden von v. Lang krystallographisch eingehend untersucht.

$C_6H(CH_3)_2(OH)_3 + 3H_2O$, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Die Verbindung giebt die Fichtenspanreaction, welche je nach der Concentration der Lösung verschieden intensiv auftritt; ihre wässerige Lösung reagirt gegen Phenolphtaleïn sauer, zum Neutralisiren wird auf 1 Mol. Dimethylphloroglucin 1 Mol. Natriumhydroxyd verbraucht. — *Triacetyldimethylphloroglucin*, $C_6H(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3$, bildet sich bei mehrstündigem Kochen von Dimethylphloroglucin (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (10 bis 15 Thle.), es krystallisirt aus Essigäther in kleinen, schwach glänzenden, dünnen Krystallnadeln, welche in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 123° schmelzen. Chlorkohlensäureäther (10,6 g) wirkt auf die Lösung von Dimethylphloroglucin (5 g) in Wasser (20 ccm) und Natronlauge (10 ccm, enthaltend 3,9 g NaOH) nur unter Bildung eines *Dimethylphloroglucindikohlensäureesters*, $C_6H(CH_3)_2OH(OCOOC_2H_5)_2$, ein. Dieser Diäther siedet unter 16 mm Druck bei 242 bis 243°; das durchsichtige, fast farblose Destillat erstarrt allmählich krystallinisch, bei 35 bis 40° wird es wieder durchsichtig, in Alkohol und Aether ist es sehr leicht, in Ligroin nur in der Siedehitze löslich. Leitet man in eine Lösung von Dimethylphloroglucin in der zehnfachen Menge Methylalkohol Salzsäuregas, so entsteht *Dimethylphloroglucin-α-monomethyläther*, $C_6H(CH_3)_2(OH)_2OCH_3$, vom Siedep. 188° unter 21 mm Druck. Das krystallinisch erstarrende Destillat wird aus Benzol umkrystallisirt und so der Monomethyläther in kleinen, zu Drusen verwachsenen Blättchen vom Schmelzp. 100 bis 101° erhalten. Diese Verbindung giebt in wässeriger Lösung weder die Fichtenspan-, noch die Eisenreaction. Beim Schmelzen von Triamidometaxylol (1 Thl.) mit Aetzkali (5 Thle.) entwickelt sich viel *Wasserstoff*, es bilden sich *Essigsäure* und zwei noch nicht genau untersuchte Verbindungen, deren eine als ein Condensationsproduct aus Dimethylphloroglucin und Triamidometaxylol aufzufassen ist, während sich aus der anderen ein Chlorhydrat von der Formel $C_6H(CH_3)_2(OH)_2NH_2HCl$ erhalten läfst. Letzterer Körper ist wahrscheinlich aus einem isomeren Triamidodimethylbenzol entstanden, welches dem das Dimethylphloroglucin liefernden Amidoproducte beigemischt war. *Se.*

H. Weidel und F. Wenzel. Ueber das 1,3,5-Triamido-2,4,6-Trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin [1]). — Mit Eisessig (100 ccm) durchfeuchtetes *Trinitromesitylen* [2]) wird durch

---

[1]) Monatsh. Chem. 19, 249—267; Wien. Akad. Ber. 107, 312—324. —
[2]) Gewonnen nach dem Verfahren von Fittig, Ann. Chem. 141, 134.

Behandlung mit Zinnspänen (230 g) und 33 proc. Salzsäure (500 ccm) nach der Gleichung: $C_6(CH_3)_3(NO_2)_3 + 9\,Sn + 21\,HCl = 9\,SnCl_2 + 6\,H_2O + C_6(CH_3)_3(NH_2HCl)_3$ in salzsaures Triamidomesitylen (Ausbeute 65 bis 70 Proc.) übergeführt. Aus dieser Verbindung läfst sich durch Verreiben mit concentrirter, in Eis gekühlter Natronlauge das *Triamidotrimethylbenzol (Triamidomesitylen)* als eine weifse, krystallinische Masse abscheiden. Die Base färbt sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit an der Luft sehr schnell gelb, sie wird zur Reinigung aus Xylol, in dem sie sich in der Siedehitze leicht löst, umkrystallisirt und bildet dann eine glanzlose, schwach gelbliche, aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehende Masse vom Schmelzp. 117 bis 119°, die in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Benzol, Ligroin, Aether und Essigäther kaum löslich ist. Bei dreistündigem Erhitzen von Triamidomesitylenchlorhydrat (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (15 bis 20 Thle.) bildet sich neben Chloracetyl das *Triacetyloxydiamidotrimethylbenzol*, $C_6(CH_3)_3(OC_2H_3O)(NHC_2H_3O)_2$ [1]), welches aus Xylol in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 204 bis 205° krystallisirt. Dieselben gehören dem rhombischen Systeme an und wurden durch v. Lang gemessen. Diese Verbindung geht beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in *Diamidooxymesitylenchlorhydrat*, $C_6(CH_3)_3OH(NH_2HCl)_2$, grofse, glasglänzende, sich beim Erhitzen zersetzende Nadeln, über. Es erweist sich also eine Amidogruppe des Triamidomesitylens als sehr leicht abspaltbar. Wird reines Triamidomesitylenchlorhydrat (50 g) in etwa 5 Litern luftfreiem Wasser gelöst und diese Lösung unter Einleiten von Kohlensäure 14 Stunden lang gekocht, so entsteht unter Abspaltung von Chlorammonium *Trimethylphloroglucin*, $C_6(CH_3)_3(OH)_3$, welches aus Xylol krystallwasserfrei in feinen, farblosen, schwach seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 184° krystallisirt. Aus Wasser scheidet sich diese Verbindung in gut entwickelten, dünnen Nadeln von prismatischem Habitus mit 3 Mol. Krystallwasser ab. Das Trimethylphloroglucin giebt keine Spanreaction und schmeckt schwach bitter. In Aethylalkohol, Methylalkohol und Essigäther ist es schon in der Kälte, in Benzol und Petroleumäther auch beim Kochen nur spurenweise löslich. Ein Wasserstoffatom des Trimethylphloroglucins ist durch Metalle vertretbar. Auch das salzsaure Oxydiamidotrimethylbenzol (s. o.) liefert bei längerem Kochen mit Wasser *Trimethylphloroglucin*. — *Triacetyl-*

---

[1]) Die in der Originalabhandlung stehende Umsetzungsgleichung ist unrichtig. (*Sr.*)

trimethylphloroglucin, $C_6(CH_3)_3(OC_2H_3O)_3$, läfst sich durch mehrstündiges Erhitzen von *Trimethylphloroglucin* (1 Thl.) mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Die Acetylverbindung krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer Benzollösung im Vacuumexsiccator in farblosen, durchsichtigen, grofsen Krystallen, die nach v. Lang, der sie eingehend krystallographisch untersuchte, dem monoklinen Systeme angehören. Die Verbindung schmilzt bei 162°, sie löst sich schwer in Aether und Essigäther, leichter in Alkohol. Bei der Einwirkung von Aetznatron und Chlorkohlensäureäther im Ueberschufs auf Trimethylphloroglucin werden ebenso wie beim Dimethylphloroglucin (s. S. 1739) nur zwei Hydroxylwasserstoffe durch den Rest $COOC_2H_5$ ersetzt unter Bildung von *Trimethylphloroglucindikohlensäureester*, $C_6(CH_3)_3OH(OCOOC_2H_5)_2$, einer dickflüssigen, schwach gelblichen Masse, welche unter 14 mm Druck bei 230 bis 232° siedet und in einer Kältemischung nur erhärtet, ohne zu krystallisiren. Dieser Diäther ist in Aether, Alkohol und Benzol schon in der Kälte, in Ligroin aber erst in der Siedehitze löslich. — Der *Trimethylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6(CH_3)_3(OH)_2OCH_3$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Trimethylphloroglucins bis zur Sättigung, er siedet unter 20 mm Druck von 196 bis 198°, das bald erstarrende Destillat krystallisirt aus siedendem Benzol als ein lockeres Haufwerk von farblosen, breiten, bei 120 bis 121° schmelzenden Krystallnadeln, die in Alkohol und Essigäther leicht, in siedendem Wasser schwer löslich sind. Durch schmelzendes Aetzkali wird das Trimethylphloroglucin unter Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure gröfstentheils zersetzt. Den Schlufs der Abhandlung bildet eine tabellarische Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der in den drei vorstehenden Referaten beschriebenen Abkömmlinge des Methylphloroglucins, Dimethylphloroglucins und Trimethylphloroglucins, sowie des Phloroglucins selbst, auf welche hiermit verwiesen sei. *Se.*

R. Böhm. Ueber homologe Phloroglucine aus Filixsäure und Aspidin [1]. — Aus dem Reactionsproduct, welches durch achtstündiges Erhitzen von *Filixsäure* (1 Thl.) mit Zinkstaub (2 Thle.) und 15 proc. Natronlauge (5 Thle.) auf dem kochenden Wasserbade entsteht, lassen sich Phloroglucin und drei homologe Phloroglucine: Methylphloroglucin, 2,4-Dimethylphloroglucin und Trimethylphloroglucin gewinnen, welche bereits von H. Weidel [2], sowie von

[1]) Ann. Chem. 302, 171—191. — [2]) Vgl. die vorangehenden Referate.

H. Weidel und F. Wenzel[1]) synthetisch dargestellt worden sind. Nach vollendeter Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf die *Filixsäure* (Schmelzp. 184°) wird die *Filicinsäure* durch Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, das saure Filtrat wieder alkalisch gemacht und öfters mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterläfst beim Abdestilliren die oben erwähnten vier Phenole als einen rothbraunen Krystallbrei. Beim Auskochen desselben mit viel Benzol lösen sich Dimethyl- und Trimethylphloroglucin allmählich auf, Phloroglucin und Methylphloroglucin bleiben bis auf kleine Mengen ungelöst. Aus der Benzollösung krystallisirt zunächst das *Trimethylphloroglucin* in Krystallen aus. Nach vollständiger, sehr umständlicher Abscheidung desselben wird der Rückstand mittelst Kaliumbicarbonat in das Kaliumsalz der *Dimethylphloroglucincarbonsäure* verwandelt, aus diesem nach geeigneter Reinigung die freie Carbonsäure, weifse, feine Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160°, durch Salzsäure abgeschieden und aus letzterer das Phenol regenerirt. Das in Benzol unlösliche Gemenge von Phloroglucin und Methylphloroglucin wird durch Ausziehen mit warmem Wasser in das in Wasser schwerer lösliche und daher zuerst auskrystallisirende *Phloroglucin* und das leichter lösliche *Methylphloroglucin* zerlegt. Aus 100 g Filixsäure können so 0,3 bis 0,5 g reines *Phloroglucin* gewonnen werden. Das *Methylphloroglucin* wird zur Reinigung in seine Carbonsäure übergeführt und aus dieser durch Zersetzung mit Wasser ohne Anwendung von Siedehitze wieder abgeschieden. Es krystallisirt aus Wasser in fast farblosen, rechtwinkeligen, einseitig pfahlförmig zugespitzten oder in Kreuzform vereinigten Tafeln vom Schmelzp. 214°, die unzersetzt sublimirbar und in Benzol, sowie in Chloroform fast unlöslich sind. Die Verbindung giebt die Fichtenspanreaction; durch Bromiren in Eisessiglösung liefert sie *Dibrommethylphloroglucin*, $C_7H_6Br_2O_3 + 3\,H_2O$. Dieses Dibromid krystallisirt aus verdünntem Alkohol (1:5) in langen, dünnen Prismen, es schmilzt krystallwasserhaltig unscharf bei 120 bis 125°, krystallwasserfrei sehr scharf bei 137°. Nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren läfst sich aus Methylphloroglucin *Tribenzoylmethylphloroglucin*, $C_7H_5(O\,.\,CO\,.\,C_6H_5)_3$, darstellen, welches aus heifsem Alkohol in derben, abgeschrägten, farblosen Prismen vom Schmelzp. 111 bis 112° krystallisirt und in Wasser, sowie in Alkalilauge unlöslich ist. Das *Dimethylphloroglucin* krystallisirt aus Chloroform in fast farblosen Prismen, die

[1]) Vgl. die vorangehenden Referate.

von Wasser, Aether, Alkohol und Methylalkohol sehr leicht, von Benzol und Chloroform sehr schwer aufgenommen werden. Die Verbindung schmilzt bei 162 bis 163°, sie giebt die Fichtenspanreaction, sowie die Liebig'sche Jodoformreaction und ist identisch mit dem *2,4-Dimethylphloroglucin* von H. Weidel und F. Wenzel. Im Gegensatze zum Phloroglucin und Methylphloroglucin wird sie bei längerer Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur unter Bildung von Kohlensäure und Essigsäure fast vollständig zersetzt. Das *Trimethylphloroglucin*, $C_9H_{12}O_3 + 3H_2O$, giebt die Fichtenspanreaction nicht mehr, ein Tropfen Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung zuerst kornblumenblau, welche Farbe schnell in Hellviolett übergeht. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der hellroth gewordenen Flüssigkeit ein hellgraues Pulver ab. Aus heifser, wässeriger Lösung krystallisirt das Trimethylphloroglucin in grofsen, granatrothen Prismen, die in krystallwasserfreiem Zustande scharf bei 184° schmelzen und in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Aether und Essigäther leicht, in Benzol und Chloroform sehr schwer löslich sind. Die Lieben'sche Reaction giebt es fast sofort; seine Identität mit dem synthetischen Trimethylphloroglucin [1]) von H. Weidel und F. Wenzel ist sehr wahrscheinlich. Beim Bromiren des Trimethylphloroglucins in Eisessig oder Chloroform entsteht eine *Bromverbindung des Trimethylphloroglucins*, $C_9H_{11}Br_3O_3$, welche aus heifsem Alkohol in farblosen, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmelzp. 88 bis 90° krystallisirt. Es ist anzunehmen, dafs in dieser Bromverbindung 2 At. Brom addirt sind, während 1 At. Brom substituirt ist. Beim längeren Kochen von *Aspidin*, $C_{23}H_{32}O_7$ [2]), einem krystallinischen Körper vom Schmelzp. 124,5°, der im ätherischen Filixextracte häufig anstatt Filixsäure enthalten ist, mit Natronlauge entsteht neben *Filicinsäure* ein *Methylphloroglucinmonomethyläther*, $C_7H_5(OCH_3)(OH)_2 + H_2O$, welcher krystallwasserfrei bei 117 bis 119° schmilzt und von dem durch Weidel [3]) aus synthetischem Methylphloroglucin dargestellten Methyläther (Schmelzp. 124°), der weder die Eisenchlorid-, noch die Fichtenspanreaction giebt, verschieden ist. Dieser Methylphloroglucinmonomethyläther krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, rechtwinkeligen Tafeln oder zu Sternen vereinigten Prismen, die sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und heifsem Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Verbindung färbt sich in etwas concen-

[1]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [2]) Die Verbindung enthält ein Methoxyl. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate.

trirter, wässeriger Lösung mit Eisenchlorid vorübergehend indigblau, mit Chlorkalk intensiv kirschroth unter schneller Umwandlung in Gelb; sie giebt dieselbe Fichtenspanreaction wie Methylphloroglucin. Bei der Bildung der vorerwähnten vier homologen Phenole durch Zersetzung der Filixsäure ist anzunehmen, dafs aus dem Trimethylphloroglucin durch secundäre Reactionen die anderen drei Phenole gebildet werden. *Se.*

F. Hoffmann-La Roche und Co. in Grenzach, Baden. Verfahren zur Darstellung der Wismuthoxyjodidverbindung des Oxydationsproductes von Pyrogallol. [D. R.-P. Nr. 100419][1]). — Die Darstellung der *Wismuthoxyjodidverbindung des Oxypyrogallols* geschieht nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 94287 unter Ersatz des Pyrogallols durch Oxypyrogallol[2]). Letzteres erhält man durch Einwirkung von Luft und Ammoniakdampf auf Pyrogallol. Das Präparat dient in der Heilkunde als Antisepticum. *Sd.*

A. G. Perkin. Derivate des Hesperetins[3]). — *Hesperetin*[4]) bildet mit Kalium- und Natriumacetat die Verbindungen: $(C_{16}H_{14}O_6)_2 KC_2H_3O_2$ und $(C_{16}H_{14}O_6)_2 NaC_2H_3O_2$, die farblose Nadeln bilden und sich beim Kochen mit Wasser wieder zersetzen unter Rückbildung des Hesperetins. Mit Kalium- und Natriumbicarbonat erhält man *Kaliumhesperetin*, $C_{32}H_{27}O_{12}K$, und *Natriumhesperetin*, $C_{32}H_{27}O_{12}Na$, in kleinen, farblosen Blättchen. *Azobenzolhesperetin*, $C_{32}H_{24}O_{12}(N_2C_6H_5)_4$, bildet rothe Nadeln vom Schmelzp. 246 bis 247° und liefert ein *Diacetylderivat*, $C_{32}H_{22}O_{12}(CH_3CO)_2(N_2C_6H_5)_4$, welches in rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 240 bis 242° krystallisirt. Das Hesperetin enthält demnach sechs Hydroxylgruppen, welche Ansicht durch die Bildung eines *Acetylhesperetins*, $C_{32}H_{22}O_6(CH_3CO)_6$, bestätigt wird. Diese Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 127 bis 129°. *Sc.*

Alkohole.

Walter Löb. Die Elektrosynthese des Anhydro-p-amidobenzylalkohols[5]). — Wird 1 Thl. Nitrobenzol in 40 Thln. Alkohol gelöst, mit 1 Thl. 40 proc. Formaldehyd und 25 Thln. rauchender Salzsäure versetzt und das Ganze unter Anwendung einer Platinkathode mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}5$ Amp. an der Kathode reducirt, während man durch Kühlung die Temperatur

[1]) Patentbl. 19, 926. — [2]) JB. f. 1897, S. 1936. — [3]) Chem. News 78, 272; Chem. Soc. J. 73, 1031—1038. — [4]) Hofmann, Ber. 9, 685; Tiemann u. Will, Ber. 14, 948; JB. f. 1881, S. 990. — [5]) Ber. 31, 2037—2038.

von 12° einhält, so liefert nach der Reduction die klare, gelbrothe Lösung, sobald sie vom Alkohol befreit und dann alkalisch gemacht ist, den obigen Alkohol mit den ihm zukommenden Eigenschaften. *Tr.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Anhydro-p-amidobenzyl- (bezw. -m-toluyl-)alkohol. [D. R.-P. Nr. 95 184][1]. — Man löst Anhydroformaldehydanilin in kalter, concentrirter Salzsäure und läfst die Lösung stehen, bis sie zu einer gelatinösen, in Wasser leicht löslichen Masse erstarrt. Neutralisirt man die wässerige Lösung mit Alkali, so fällt die gelbe, amorphe Modification des *p-Amidobenzylalkohols* (Anhydrid) aus. In ganz analoger Weise gewinnt man aus Anhydroformaldehyd-o-toluidin den *Anhydro-p-amido-m-toluylalkohol.* *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Anhydro-p-amidobenzyl- (bezw. -m-toluyl-)alkohol. [D. R.-P. Nr. 95 600][2]. — Die Bildung des *Anhydro-p-amidobenzylalkohols* und seines Homologen tritt auch dann ein, wenn Formaldehyd (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) bezw. o-Toluidin (1 Mol.) bei Gegenwart eines Ueberschusses starker Mineralsäuren auf einander einwirken. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Anhydro-p-amidobenzyl- und -p-amidotolylalkohol. [D. R.-P. Nr. 96 851][3]. — Es hat sich bei der Herstellung des *Anhydro-p-amidobenzylalkohols* und seines Homologen gezeigt, dafs man zur Condensation gleicher Moleküle Anilin bezw. o-Toluidin und Formaldehyd an Stelle überschüssiger Mineralsäuren eine äquivalente Menge Mineralsäure oder organischer Säure anwenden kann. Hierbei tritt der Formaldehyd zunächst unter Wasserabspaltung an den Stickstoff der Amidogruppe; das gebildete Exochlormethylanilin, $C_6H_5.NHCH_2Cl$, spaltet beim längeren Stehen, sehr rasch beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, besonders aber bei Zusatz von Alkali schon in der Kälte Salzsäure ab und geht in den polymeren Anhydro-p-amidobenzylalkohol über[4]. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Anhydro-m-methoxy-p-amidobenzylalkohol und homologen Aethern. [D. R.-P. Nr. 96 852][5]. — Ganz analog der Bildung von Anhydro-p-amidobenzylalkohol geht die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Anisidin und dessen Homologen vor sich[6] unter Bildung von *m-Alkyloxy-p-amidobenzylalkoholen.* Das Verhalten

[1]) Patentbl. 19, 26. — [2]) Daselbst, S. 89; vgl. auch vorstehenden Auszug. — [3]) Patentbl. 19, 320. — [4]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [5]) Patentbl. 19, 320. — [6]) Vgl. voranstehende Auszüge.

dieser Substanzen ist den vorbezeichneten Körpern ganz ähnlich. Der *m-Methoxy-anhydro-p-amidobenzylalkohol* ist ein körniger, farbloser, in Aether und Alkohol unlöslicher, in Benzol schwer löslicher Niederschlag. Die Substanz schmilzt im reinen Zustande bei 205°, löst sich in verdünnten Säuren mit intensiv gelber Farbe und giebt mit Nitrit ein farbloses *Nitrosamin*. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von monoalkylirten Amidobenzylalkoholen. [D. R.-P. Nr. 97 710] [1]). — Ebenso wie die primären aromatischen Amine [2]) geben auch die monoalkylirten Aniline mit Formaldehyd in neutraler oder saurer Lösung leicht die *monoalkylirten p-Amidobenzylalkohole*. Die letzteren sind zum Theil schön krystallisirende Körper, welche sich leicht mit einem zweiten Molekül eines aromatischen Amins zu einem Diphenylmethanderivat condensiren lassen. *Sd.*

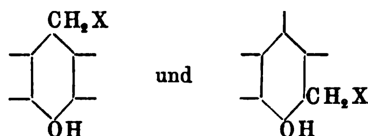
Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Basen der Diphenylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 96 762] [3]). — *p-Amidobenzylalkohol* oder dessen schwer lösliche Modification condensiren sich glatt mit aromatischen Aminen oder deren Salzen zu *Derivaten des Diphenylmethans*. Die Concentrationsverhältnisse und Temperaturen können bei diesem Procefs in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Auch können zur Beschleunigung der Condensation selbst gewisse Mittel, wie Chlorzink, zugesetzt werden. *Sd.*

Georg Cohn. Die antiseptischen Eigenschaften der Phenolalkohole [4]). — Verfasser hat die antiseptischen Eigenschaften des *Saligenins*, $C_6H_4(OH)CH_2OH$, geprüft und gefunden, dafs durch eine $^3/_4$ proc. Saligeninlösung in spätestens drei Stunden, durch eine 2 proc. Lösung in 30 Minuten Choleravibrionen abgetödtet werden. Pyogenes bedarf zur Vernichtung einer 24 stündigen Einwirkung einer 2 proc. Saligeninlösung. Nur wenig widerstandsfähiger als Cholerabacillen gegen Saligenin sind die Löffler'schen Diphtheriebacillen. Ferner ist noch das *Eugenoform* (Eugenol-Formaldehyd) untersucht worden und hat sich dem Saligenin gegenüber als überlegen erwiesen. Dasselbe ist selbst in sehr grofsen Dosen innerlich unschädlich. *Tr.*

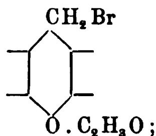
K. Auwers. Ueber Derivate aromatischer *β*- und *δ*-Oxyde [5]). — Durch Einwirkung von Brom bei mäfsig erhöhter Temperatur auf Phenole, die in Parastellung vom Hydroxyl ein Methyl enthalten, sowie auf Ortho- oder Paraphenolalkohole bei gewöhnlicher Temperatur entstehen eigenartige Verbindungen, welche in Alkalien

[1]) Patentbl. 19, 453. — [2]) Siehe voransteh. Auszüge. — [3]) Patentbl. 19, 319. — [4]) Zeitschr. Hyg. 26, 377—383. — [5]) Ann. Chem. 301, 203—266.

unlöslich sind und sich durch grofse Reactionsfähigkeit auszeichnen. Ueber diese neue Körpergruppe hat Auwers bereits früher[1]) in zahlreichen Mittheilungen berichtet. In der vorliegenden Abhandlung veröffentlicht er einen Theil des von ihm und seinen Mitarbeitern gesammelten experimentellen Materials und zieht die sich daraus ergebenden theoretischen Erörterungen, wobei er ausschliefslich die Bromderivate bespricht und zu einer Auffassung der Constitution dieser Körper gelangt, die ihrem chemischen Verhalten besser als die früher aufgestellten Formeln entspricht. Ob sich mittelst der üblichen Formeln ein der eigenartigen chemischen Natur dieser Körper vollkommen entsprechendes Symbol finden lassen wird, erscheint allerdings zweifelhaft. Die ebenso umfangreiche, wie interessante, mit sehr vielen (228) Formelbildern versehene Abhandlung, welche sich im Auszuge nicht in ihren Einzelheiten wiedergeben läfst, zerfällt in folgende Abschnitte: Bildungsweisen der Bromderivate; Ableitung der theoretisch möglichen Formeln; Discussion der Formeln; sind Verbindungen des Typus

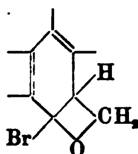


existenzfähig[2])? das chemische Verhalten der Bromderivate gegen Jodkalium, Alkohole, Wasser, Soda und Natronlauge, organische Basen, Alkalisulfide, Reductionsmittel und Essigsäureanhydrid; Constitution der aus Oxybromiden und Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylverbindungen; Bildungsweise der Acetylverbindungen; Constitution der aus Oxybromiden und Natriumacetat entstehenden Monoacetylverbindungen; Constitution und Nomenclatur der Oxybromide; höher bromirte Derivate aromatischer Oxyde; das alkalilösliche isomere Tribromderivat des Pseudocumenols; bimolekulare Umwandlungsproducte der Acetylverbindungen des Schemas:

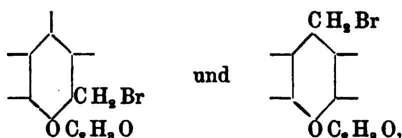


[1]) JB. f. 1895, S. 1622 ff.; f. 1896, S. 1163 ff.; f. 1897, S. 1950 ff. — [2]) Durch die Striche an den Formeln sollen die im einzelnen Falle wechselnden Substituenten angedeutet werden.

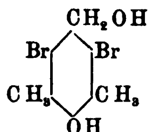
über isomere Dibrom-p-oxymesitylalkohole. — Aus dem reichen Inhalte dieser Kapitel sei nachstehend nur Einiges hervorgehoben; im Uebrigen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Für die Derivate aus p-methylirten Phenolen und p-Oxyalkoholen, sowie für die entsprechenden Orthoverbindungen ist der Formel



der Vorzug zu geben, da sich mit Hülfe dieser neuen Formulirung sämmtliche bis jetzt bekannte Bildungsweisen der betreffenden Bromkörper in einheitlicher Weise erklären lassen. Die Frage nach der Existenzfähigkeit der beiden oben (S. 1747) angegebenen Typen ist zu verneinen. Diese aromatischen Oxyde können nur in Form von Salzen bestehen, sie verwandeln sich bei jedem Versuche, sie in Freiheit zu setzen, in polymere Producte. Hinsichtlich des chemischen Verhaltens der Bromide ist Folgendes zu erwähnen: Die Bromide scheiden aus Jodkalium kein Jod ab; sie verlieren beim Auflösen in kaltem Methyl- oder Aethylalkohol 1 Mol. Bromwasserstoff und gehen in die alkalilöslichen Alkoholäther der entsprechenden Oxyalkohole über. In siedender Lösung in Aceton werden die Bromide durch Wasser in Phenolalkohole verwandelt. Es läfst sich jedoch durch geeignete Aenderung des Mischungsverhältnisses zwischen Aceton und Wasser die Entstehung von Phenolalkoholen fast vollständig vermeiden. Es kommt dann unter Abspaltung von Bromwasserstoff zur Bildung eines monomolekularen Oxydes, aus dem entweder durch Zusammentreten zweier Moleküle ein alkaliunlösliches Condensationsproduct oder durch Wanderung eines Wasserstoffatoms und Zusammenlagerung der Reste ein alkalilösliches Stilbenderivat entsteht. Durch Soda und Natronlauge wird den festen Bromiden bei längerer Einwirkung in der Kälte Bromwasserstoff entzogen unter Bildung eines Gemisches von alkalilöslichen Stilbenderivaten und isomeren, alkaliunlöslichen Condensationsproducten. Nascirender Wasserstoff reducirt die Bromide glatt zu Bromphenolen; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gehen dieselben ohne Verlust von Bromwasserstoff in Acetylverbindungen über, welche sich von den Ausgangssubstanzen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Acetyl unterscheiden. Die allgemeinen Formeln dieser Acetylverbindungen sind:



sie stellen also Säureester von in freiem Zustande nicht existenzfähigen Phenolen dar. Die primären Reactionsproducte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxybromide sind die Diacetylverbindungen der betreffenden Phenolalkohole. Diese Derivate werden durch den frei gewordenen Bromwasserstoff gröſstentheils in die bromirten Monoacetylverbindungen übergeführt. — Bei der Behandlung des Tribromderivates des Mesitols mit Aceton und Wasser erhält man in der Regel ein Gemisch zweier alkalilöslicher isomerer Verbindungen vom Schmelzp. 252° bezw. etwa 190°. Wird die hoch schmelzende Verbindung kurze Zeit mit Benzol gekocht, so geht sie in die niedriger schmelzende über, umgekehrt läſst sich letzterer Körper durch Erhitzen in sein hoch schmelzendes Isomeres überführen. Der so entstehende *Dibrom-p-oxymesitylalkohol*



kann somit anscheinend in zwei in einander umwandelbaren Formen existiren, von denen die niedrig schmelzende die stabilere ist. Beide Verbindungen werden durch Bromwasserstoff in das *Bromid* des *Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols* zurückverwandelt.

Se.

K. Auwers und G. Büttner. Ueber Bromirungsproducte des Saligenins [1]. — Wirkt Bromwasser (1 Mol. Br) auf wässerige Saligeninlösung bei niedriger Temperatur ein, so erhält man *Monobromsaligenin*, $C_7H_7BrO_2$. Dasselbe bildet groſse Blätter vom Schmelzp. 107 bis 109°. Bei Anwendung von 2 Mol. Brom gelangt man zu *Dibromsaligenin*, $C_7H_6Br_2O$. Lange, weiſse Nadeln vom Schmelzp. 88 bis 89°. Wirkt Bromwasser auf Saligenin in der Wärme (50 bis 60°) ein, so bildet sich das Benedikt'sche Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_4O$, vom Schmelzp. 131°. Um aus Saligenin das *Bromhydrat des Monobromanhydrosaligenins*, $C_7H_6Br_2O$, vom Schmelzp. 98° zu erhalten, läſst man auf 1 Mol. Saligenin,

[1]) Ann. Chem. 302, 131—152.

in 20 ccm kaltem Aether gelöst, unter Umschütteln ein Gemisch von Brom (1 Mol.) und Chloroform fliefsen. Bei der Reduction liefert dieses Bromhydrat das bereits bekannte Monobrom-o-kresol. In siedender Acetonlösung mit Wasser behandelt, giebt das Bromhydrat das obige Monobromsaligenin (107 bis 109°). Aus dem Bromhydrat und Anilin entsteht *Monobrom-o-kresylanilin*, $C_{13}H_{12}BrNO$. Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp. 114 bis 115°. Das analog bereitete *Monobrom-o-kresylpiperidin*, $C_{12}H_{16}BrNO$, bildet grofse, durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 63 bis 64°. Die *Acetylverbindung des Monobrom-o-kresylbromids*, $C_9H_8Br_2O_2$, entsteht aus dem Bromhydrat beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Derbe, weifse Nadeln. Schmelzp. 63 bis 64°. Wird die essigsaure Lösung des Bromhydrats mit essigsaurem Natrium versetzt, so entsteht die *Monoacetylverbindung* des *Monobromsaligenins*, $C_9H_9BrO_3$. Lange, seideglänzende Nadeln (Schmelzp. 100 bis 101°). Das *Bromhydrat* des *Dibromanhydrosaligenins*, $C_7H_5Br_3O$, analog der Monobromverbindung unter Anwendung der doppelten Brommenge dargestellt, bildet grofse, glänzende Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzp. 116 bis 118°. Bei der Reduction giebt es 3-5-Dibromo-kresol, beim Kochen mit Wasser und Aceton das Dibromsaligenin (88 bis 89°). Der *Dibrom-o-kresylmethyläther*, $C_8H_8Br_2O_2$, entsteht aus dem Bromid bei der Einwirkung von siedendem Methylalkohol. Schwach gelbliches Oel. *Dibrom-o-kresylanilin*, $C_{13}H_{11}Br_2NO$, aus Bromhydrat und Anilin, bildet fächerförmige Nadeln vom Schmelzp. 98 bis 99°. Das analog bereitete *Dibrom-o-kresylpiperidin*, $C_{12}H_{15}Br_2NO$, besteht aus prachtvollen Krystallen vom Schmelzp. 99 bis 100°. Zur *Acetylverbindung des Dibrom-o-kresylbromids*, $C_9H_7Br_3O_2$, gelangt man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Bromhydrat. Derbe, weifse Nadeln. Schmelzp. 120 bis 121°. Bromwasserstoff führt die Acetylverbindung in das Bromhydrat zurück, Piperidin liefert damit das obige Piperidinderivat. *Monoacetylverbindung* des *Dibromsaligenins*, $C_9H_8Br_2O_3$, entsteht aus dem Bromid und Natriumacetat. Flache Krystalle. Schmelzp. 110 bis 112°. Zur *Diacetylverbindung* des *Dibromsaligenins*, $C_{11}H_{10}Br_2O_4$, gelangt man, wenn man die letztgenannte Verbindung mit Essigsäureanhydrid kocht. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp. 70 bis 71°. *Tr.*

K. Auwers und H. van de Rovaart. Ueber Derivate des Anhydro-p-oxy-o-xylylalkohols und des Anhydro-o-oxypseudocumylalkohols [1]). — Nach bekannter Vorschrift [2]) wurde aus

[1]) Ann. Chem. 302, 99—107. — [2]) Ber. 28, 2902; JB. f. 1895, S. 1622 ff.

o-Xylenol das *Bromhydrat des Tribromanhydro-p-oxy-o-xylylalkohols*, $C_8H_6Br_4O$, in Form von glänzenden, bei 171 bis 173° schmelzenden Nadeln bereitet. Aus dem Bromhydrat beim kurzen Kochen mit Methylalkohol resultirte der *Tribrom-p-oxy-o-xylylmethyläther*, $C_9H_9Br_3O_2$. (Nadeln, Schmelzp. 122 bis 123°.) Das obige Bromhydrat und Anilin geben *Tribrom-p-oxy-o-xylylanilin*, $C_{14}H_{12}Br_3NO$. (Nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 120 bis 125°.) Das analog bereitete *Tribrom-p-oxy-o-xylylpiperidin*, $C_{13}H_{16}Br_3NO$, bildet derbe, röthlich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 158°. Das *Acetat des Tribromanhydro-p-oxy-o-xylylalkohols*, $C_{10}H_9Br_3O_3$, entsteht, wenn die essigsaure Lösung des Bromhydrats mit Natriumacetat kurz aufgekocht wird. Kleine, weiſse Nadeln vom Schmelzp. 142 bis 143°. Die *Acetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylbromids*, $C_{10}H_8Br_4O_2$, erhält man, wenn das Bromhydrat mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gekocht wird. Sie bildet feine Nädelchen vom Schmelzp. 138 bis 140°. *o-Oxypseudocumylalkohol*, $C_9H_{12}O_2$, erhält man leicht, wenn man nach der Methode von Lederer-Manasse das o-Xylenol, in 5 proc. Natronlauge gelöst, mit Formaldehydlösung (40 Proc.) im geschlossenen Rohre zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läſst. Perlmutterglänzende Blättchen und Nadeln vom Schmelzp. 108 bis 114°. Das *Bromhydrat des Monobromanhydro-o-oxypseudocumylalkohols*, $C_9H_{10}Br_2O$, wird aus dem genannten Oxyalkohol durch Einwirkung von Brom (in Eisessig) erhalten und besteht aus derben Nadeln, die bei 66 bis 67° schmelzen. *Tr.*

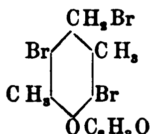
K. Auwers und H. Ercklentz. Ueber p-Oxypseudocumylalkohol und seine Bromirungsproducte [1]). — Es werden zunächst die Bromderivate des p-Xylenols beschrieben. Die Monobromverbindung, C_8H_9BrO, zeigte dieselben Eigenschaften, die von Jacobsen [2]) für diese Verbindung angegeben sind. Das *Dibrom-p-xylenol*, $C_8H_8Br_2O$, bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 79°. Beim *Tribrom-p-xylenol*, $C_8H_7Br_3O$, fanden Verfasser den Schmelzp. 177 bis 178°, während Jacobsen den Schmelzp. 175° angiebt. Der Benzoësäureester des Tribrom-p-xylenols bildet kleine, weiſse Nädelchen, die bei 89 bis 90° schmelzen. *p-Oxypseudocumylalkohol*, $C_9H_{12}O_2$, nach dem Verfahren von Lederer und Manasse aus p-Xylenol und Formaldehyd in 5 proc. NaOH-Lösung bereitet, bildet diamantglänzende Tafeln (aus Essigäther), die, schnell erhitzt, bei etwa 165° schmelzen. Beim sechsstündigen Erhitzen mit Methylalkohol im Rohr auf 150 bis 160° entsteht

[1]) Ann. Chem. 302, 107—130. — [2]) Ber. 11, 27; JB. f. 1878, S. 578 f.

ein *Monomethyläther*, $C_{10}H_{14}O_2$. Derselbe bildet büschelförmige Nadeln vom Schmelzp. 101°. Ein *Dimethyläther* des *p-Oxypseudocumylalkohols*, $C_{11}H_{16}O_2$, entstand, als obiger Oxyalkohol in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium erhitzt wurde, und wurde als Oel erhalten, das bei 16,5 mm Druck bei 129° siedete und nach mehrere Monate langem Stehen erstarrte. Aus Petroläther krystallisirt, zeigte es den Schmelzp. 88°. Durch HCl oder HBr wird der Phenolalkohol in essigsaurer Lösung in ein alkaliunlösliches Condensationsproduct verwandelt, dessen Formel $C_9H_{10}O$ für einen Wasseraustritt spricht. Das *Bromhydrat* des *Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_9H_{10}Br_2O$, entsteht, wenn die Chloroformlösung des Oxyalkohols unter Eiskühlung mit Brom versetzt wird. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln, die an der Luft allmählich, rasch bei höherer Temperatur porcellanartig werden und dann bei 81° schmelzen. Durch weitere Einwirkung von Brom bildet sich hieraus das Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (Schmelzp. 126°). Bei der Reduction geht der Körper vom Schmelzp. 81° in *Monobrompseudocumenol* (Schmelzp. 32°) über. *Monobrom-p-oxypseudocumylanilin*, $C_{15}H_{16}BrNO$, bildet sich aus dem Bromhydrat (81°) und Anilin und besteht aus Blättchen vom Schmelzp. 75°. Analog erhält man *Monobrom-p-oxypseudocumylpiperidin*, $C_{14}H_{20}BrNO$, in bei 81 bis 82° schmelzenden Nädelchen. Der *Aether des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_{18}H_{20}Br_2O_3$, wird aus der Acetonlösung des Bromhydrates durch Einwirkung von Wasser bei Siedehitze gewonnen. Er krystallisirt aus Benzol in feinen, seideglänzenden Nadeln (Schmelzp. 162°) und giebt eine bei 140° schmelzende Diacetylverbindung, $C_{22}H_{24}Br_2O_5$. Ein *Sulfid des Monobrom-p-oxypseudocumylmercaptans*, $C_{18}H_{20}Br_2O_2S$, erhält man aus dem Bromhydrat und K_2S in kleinen Nadeln (Schmelzp. 152°). Das *Acetat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_{11}H_{13}BrO_3$, wird aus dem Bromhydrat (81°) und Natriumacetat in Nadeln vom Schmelzp. 65° gewonnen. Wird die methylalkoholische Lösung des Acetats unter Eiskühlung mit HCl-Gas behandelt, so entsteht das entsprechende *Chlorhydrat*, $C_9H_{10}BrClO$, vom Schmelzp. 73 bis 74°. Das analog dargestellte *Jodhydrat* bildet wenig beständige Nädelchen (Schmelzp. 94°). Die *Diacetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_{13}H_{15}BrO_4$, erhält man, wenn das obige Acetat zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzt wird. Derbe, flache Prismen vom Schmelzp. 83 bis 84°. Von der Diacetylverbindung gelangt man beim Verseifen mit alkoholischem Kali zum *Monobrom-p-oxypseudocumylalkohol*,

$C_9H_{11}BrO_2$. Derbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 90 bis 91°. Wird das Bromhydrat (81°) mit der anderthalbfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, so resultirt die *Acetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_{11}H_{12}Br_2O_2$. Haarfeine, seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 92 bis 93°. Eine *Isobutyrylacetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_{15}H_{19}BrO_4$, erhält man, wenn man isobuttersaures Silber auf die oben genannte Acetylverbindung einwirken läſst. Farblose Nadeln (Schmelzp. 49 bis 50°). Die *Isobutyrylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_{13}H_{16}Br_2O_2$, entsteht aus dem Bromhydrat beim Erhitzen mit Isobuttersäureanhydrid und bildet Nadeln vom Schmelzp. 91°. Hieraus entsteht durch Einwirkung von essigsaurem Silber die *Acetylisobutyrylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_{15}H_{19}BrO_4$, welche seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 39 bis 40° bildet. *Tr.*

K. Auwers und N. L. Sheldon. Ueber neue Umwandlungsproducte des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols [1]. — Beim Kochen des Bromhydrates des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (126°) mit Essigsäureanhydrid entsteht neben der *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_{11}H_{11}Br_3O_2$, wahrscheinlich die Diacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols. Die erstgenannte Verbindung



scheidet sich aus der heiſsen Flüssigkeit beim Erkalten in weiſsen, glänzenden Nadeln (Schmelzp. 161°) ab, die zweite Verbindung aus der Mutterlauge auf Zusatz von Wasser. Beim Erhitzen der Acetylverbindung, $C_{11}H_{11}Br_3O_2$, mit absolutem Alkohol im Rohr auf 100° entsteht neben alkalilöslichem Aethyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols [2] eine alkaliunlösliche Substanz, die Acetylverbindung des genannten Aethyläthers, $C_{13}H_{16}Br_2O_3$, vom Schmelzp. 64 bis 66°. Das *Dibrom-p-oxypseudocumylanilin*, $C_{15}H_{15}NBr_2O$, erhält man in diamantglänzenden, octaëdrischen Krystallen, wenn man das Tribromacetat in Benzollösung mit Anilin (2 Mol.) kocht. Die Verbindung schmilzt bei 120°. Aus der Acetylverbindung und alkoholischem Natron (2 Mol.) entsteht der Aethyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols (Schmelzp.

---

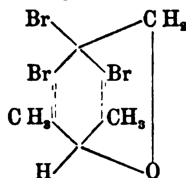
[1] Ann. Chem. 301, 266—282. — [2] Ber. 28, 2905; JB. f. 1895, S. 1622 ff.

86 bis 87°). Aus dem Tribromacetat und der äquimolekularen Menge Natriumalkoholat erhält man die *Verbindung* $C_{22}H_{20}Br_4O_4$. Dieselbe besteht aus seideglänzenden Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzp. 175°. Beim Einleiten von HBr in die heifse, essigsaure Lösung des Körpers $C_{22}H_{20}Br_4O_4$ resultirt eine neue *Verbindung*, $C_{18}H_{16}Br_4O_2$, welche seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 217 bis 220° bildet. Kocht man die Acetylverbindung (161°) in Benzollösung mit Silberacetat, so gelangt man zur *Diacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_{13}H_{14}Br_2O_4$. Diese besteht aus glänzenden Nadeln (Schmelzp. 105 bis 106°), die beim Verseifen mit alkoholischer Lauge den Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol vom Schmelzp. 166° liefern. Bei Einwirkung von genau 1 Mol. Natriumalkoholat auf 1 Mol. Diacetat entsteht ein schon früher beschriebenes Stilbenderivat, dessen Schmelzpunkt früher zu 232°, jetzt an ganz reiner Substanz zu 234° beobachtet wurde. In Eisessiglösung giebt die Diacetylverbindung mit Brom im Sonnenlicht das *Dibrom-p-xylochinon*, $C_6Br_2(CH_3)_2O_2$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 181 bis 182°, während das gleiche Gemisch bei gewöhnlichem Tageslichte die oben angeführte Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids vom Schmelzp. 161° liefert. Brom führt die in Schwefelkohlenstoff gelöste Diacetylverbindung in das Bromid des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (126°) über. In essigsaurer Lösung giebt HBr entweder den Körper vom Schmelzp. 161° oder beim Erwärmen auf 70° das Tribromderivat (126°). Alkoholisches Ammoniak und Tribromacetat geben im Rohr, auf 100° erhitzt, das an anderer Stelle [1]) beschriebene tertiäre Amin, $C_{27}H_{27}Br_6NO_3 = [C_6(CH_3)_2Br_2OH.CH_2]_3N$, vom Schmelzp. 220°. Beim Kochen der Diacetylverbindung (105 bis 106°) mit Natronlauge in Aceton resultirte neben dem Stilbenderivat vom Schmelzp. 234° ein in seideglänzenden Nädelchen krystallisirender, bei 120 bis 121,5° schmelzender *Körper*, $C_{11}H_{12}Br_2O_3$. Das Tribromacetat (161°) giebt mit isobuttersaurem Silber eine *Acetylisobutyrylverbindung*, $C_{15}H_{18}Br_2O_4$, welche aus Ligroin in rhombischen Krystallen vom Schmelzp. 79 bis 80° erhalten wird. Eine isomere *Verbindung*, $C_{15}H_{18}Br_2O_4$, (Nadeln, Schmelzp. 90 bis 91°) erhält man, wenn man auf das Tribromid (126°) bei 145° Isobuttersäureanhydrid reagiren läfst und die hierbei entstehende, in weifsen Nadeln krystallisirende *Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids* (Schmelzp. 113°) in Benzollösung mit essigsaurem Silber umsetzt. In der Mutterlauge, die sich beim

[1]) Ber. 29, 1110; JB. f. 1896, S. 1163 ff.

Reinigen des Tribromderivates (126°) ergiebt, ist noch ein isomeres *Tribrompseudocumenol*, $C_9H_9Br_3O$, enthalten, das bei 175° schmilzt und in eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 122 bis 124° übergeführt werden kann. *Tr.*

K. Auwers und H. Allendorf. Ueber Anhydro-p-oxymesitylalkohol und seine Umwandlungsproducte [1]). — Das *Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols*, $C_9H_9Br_3O$,



wurde analog dem an anderer Stelle [2]) beschriebenen Pseudocumenolderivat dargestellt. Dasselbe bildet lange, seideglänzende Nadeln (Schmelzp. 146 bis 147°), die sich mit Phenylcyanat in Benzollösung zu einem *Körper*, $C_{16}H_{14}Br_3NO_2$, vom Schmelzp. 226° umsetzen. Aus dem Bromhydrat beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht *Dibrom-p-oxymesityläthyläther*, $C_{11}H_{14}Br_2O_2$ (Prismen, Schmelzp. 147°), dessen Acetylverbindung bei 88° schmilzt. *Dibrom-p-oxymesitylanilin*, $C_{15}H_{15}Br_2NO$ (Blättchen, Schmelzp. 136 bis 137°), entsteht aus Bromhydrat und Anilin und giebt mit Phenylcyanat ein Phenylurethan, $C_{22}H_{20}Br_2N_2O_2$ (Nadeln, Schmelzp. 183°). Analog dem genannten Anilinderivat entsteht *Dibrom-p-oxymesitylpiperidin*, $C_{14}H_{19}Br_2NO$ (Prismen, Schmelzp. 134°), dessen Acetylverbindung, $C_{16}H_{21}Br_2NO_2$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 122 bis 123° bildet. Das *Acetat des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols*, $C_{11}H_{12}Br_2O_3$, entsteht bei Einwirkung von Natriumacetat auf die essigsaure Lösung des Bromhydrats. Glänzende Prismen. Schmelzp. 165 bis 166°. *o-Tetrabrom-m-tetramethyl-p-dioxystilben*, $C_{18}H_{16}Br_4O_2 = C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH{=}CH\,C_6Br_2(CH_3)_2(OH)$, entsteht aus dem Bromhydrat beim Verreiben mit Natronlauge und bildet kleine Nadeln, die beim raschen Erhitzen bei 232° schmelzen. Das Stilbenderivat giebt eine bei 244° schmelzende Diacetylverbindung, $C_{22}H_{20}Br_4O_4$. Beim zweistündigen Kochen des Acetats des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht die *Diacetylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylalkohols*, $C_{13}H_{14}Br_2O_4$, vom Schmelzp. 159 bis 160°. Bromwasserstoff, in die essigsaure Lösung dieser Verbindung geleitet, führt entweder zum Bromhydrat (146

[1]) Ann. Chem. 302, 76—98. — [2]) Ber. 28, 2902; JB. f. 1895, S. 1622 ff.

bis 147°) oder zum acetylirten Dibrom-p-oxymesitylbromid (150 bis 151°). Eine *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_{11}H_{11}Br_3O_2$ (lange Nadeln, Schmelzp. 150 bis 151°), bildet sich, wenn das Bromhydrat (146 bis 147°) mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Als die dreifach bromirte Acetylverbindung mit AgOH behandelt wurde, entstand ein in weifsen Nadeln krystallisirender *Körper*, $C_{22}H_{22}Br_4O_5$ (Schmelzp. 228 bis 229°), vermuthlich die Diacetylverbindung des Tetrabrom-p-dioxydimesityläthers. Versuche, welche bezweckten, das Tribromacetat mit Ammoniak, Kalium- oder Natriumamid u. s. w. umzusetzen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Wird das Tribromacetat (150 bis 151°) mit Natriumalkoholat erwärmt, so entsteht eine *Verbindung*, $C_{22}H_{20}Br_4O_4$ (glänzende Nadeln, Schmelzp. 217 bis 218°), die mit alkoholischem Kali den Aethyläther des Dibrom-p-oxymesitylalkohols (Schmelzp. 145 bis 147°) liefert, während die Behandlung mit HBr in essigsaurer Lösung zu einem *Körper*, $C_{18}H_{16}Br_4O_2$, vom Schmelzp. 254° führt. Die *Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_{13}H_{15}Br_3O_2$, wird aus dem Bromhydrat (145 bis 147°) und Isobuttersäureanhydrid gewonnen und bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 154°. *Dibrom-p-oxymesitylalkohol*, $C_9H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp. 191 bis 192°), entsteht neben einem zweiten bei 252° schmelzenden Producte, wenn man das Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols mit Aceton kocht. Die niedriger schmelzende Substanz geht bei höherer Temperatur in die höher schmelzende über. Das Rohgemisch läfst sich mit Eisessig trennen. *Tr.*

K. Auwers und F. Rapp. Ueber alkaliunlösliche Nitrirungs- und Oxydationsproducte von Phenolen[1]). — Die Bildung alkaliunlöslicher Nitroderivate von Phenolen ist schon früher von Auwers[2]) am Pseudocumenol beobachtet worden. Dieses Nitrirungsproduct hat die Zusammensetzung eines Dinitropseudocumenols, aber nicht dessen chemischen Charakter. Auch auf andere, besonders auf halogenhaltige Phenole wirkt Salpetersäure in gleicher Weise ein[3]). Derartige Nitroverbindungen können dargestellt werden aus den Tribromderivaten des asymmetrischen o-, m- und des p-Xylenols, sowie aus den Dibromsubstitutionsproducten des Pseudocumenols und des Mesitols. Zincke[4]), welcher aus anderen halogenirten Phenolen analoge Verbindungen hergestellt hat, ist der Ansicht, dafs diese Nitrokörper zu den in

[1]) Ann. Chem. 302, 153—171. — [2]) JB. f. 1884, S. 1009; f. 1885, S. 1272 f. — [3]) JB. f. 1897, S. 1900. — [4]) JB. f. 1895, S. 1971.

den vorigen Referaten erwähnten Bromderivaten, hinsichtlich Bildungsweise und Constitution, in enger Beziehung stehen. In dem einen Falle soll Salpetersäure angelagert und Wasser abgeschieden, im anderen Brom addirt und Wasser abgespalten werden. Die stickstofffreien Körper, welche beim Erhitzen der Nitrokörper über ihren Schmelzpunkt entstehen, stellen nach Zincke Oxyketone dar. Diese Ansichten Zincke's lassen sich nach Auwers und Rapp durch das chemische Verhalten dieser drei Verbindungsreihen nicht begründen [1]. Es ist anzunehmen, dafs die Nitro- und Oxykörper ganz anders constituirt sind als die Bromide und die ihnen verwandten Substanzen, welche als Derivate aromatischer Oxyde aufzufassen sind. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dafs manche Oxykörper, z. B. die aus Dibrompseudocumenol erhältliche Verbindung, Derivate mit zwei Acetylgruppen zu bilden vermögen. Zur Ueberführung der oben erwähnten Tribromderivate der Xylenole, sowie der Dibromderivate des Pseudocumenols und Mesitols in die Nitroderivate werden auf je 1 g der Bromverbindung etwa 3 ccm starke, reine Salpetersäure angewandt. Man verreibt in der Kälte und läfst das Reactionsproduct nach Beendigung der ersten Einwirkung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, mit starker Salpetersäure bedeckt, stehen, bis eine Probe in Alkalien vollkommen unlöslich ist. Schöne Krystalle der neuen Verbindungen, welche, aufser in Ligroin, in den üblichen organischen Mitteln leicht oder sehr leicht löslich sind, können aus Aether-Ligroin erhalten werden. Das *Nitroderivat aus asymm. o-Tribromxylenol*, $C_8H_6Br_3NO_3$, wasserhelle, schmale Prismen oder Tafeln, schmilzt bei 97 bis 99°, das *Nitroderivat aus asymm. m-Tribromxylenol* bildet diamantglänzende Prismen vom Schmelzp. 97° [2], das *Nitroderivat aus p-Tribromxylenol* krystallisirt in stark glänzenden, schiefwinkeligen Prismen vom Schmelzp. 85 bis 86°. Das *Nitroderivat aus Dibrompseudocumenol* [3] bildet glänzende, bei 103° schmelzende Prismen, das *Nitroderivat aus Dibrommesitol*, $C_9H_9Br_2NO_3$, diamantglänzende, derbe Krystalle vom Schmelzp. 72°. Beim Kochen mit Eisessig [4] gehen diese Nitroverbindungen in Oxykörper über, welche sich durch Umkrystallisiren aus mäfsig verdünnter Essigsäure oder aus Ligroin-Benzol reinigen lassen. Ueber die Eigenschaften dieser Verbindungen sei Folgendes erwähnt: *Oxyderivat aus asymm. o-Tri-*

[1]) Näheres siehe in der Originalabhandlung. — [2]) Nach Tripp (Inaug.-Diss. Marburg) schmilzt diese Verbindung bei 93°. — [3]) JB. f. 1896, S. 1163 ff. — [4]) JB. f. 1897, S. 1900.

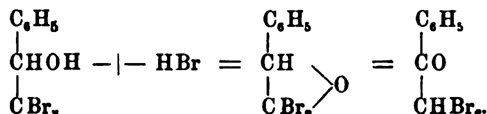
bromxylenol, $C_8H_7Br_3O_2$, längliche, derbe Prismen aus Essigsäure, feine Nädelchen aus Ligroin-Benzol, Schmelzp. 178 bis 180°; *Oxyderivat aus asymm. m-Tribromxylenol*[1]). Stark glänzende, wasserhelle, schiefwinkelige Prismen aus benzolhaltigem Ligroin, gut ausgebildete Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp. 173 bis 174°. Aus dem Nitroderivat des Tribrom-p-xylenols entsteht dagegen beim Erwärmen mit Eisessig unter lebhafter Entwickelung von Stickoxyden und Abspaltung von Bromwasserstoff *Dibrom-p-xylochinon* (Schmelzp. 185 bis 186°). Das *Oxyderivat des Dibrommesitols*, $C_9H_{10}Br_2O_2$, krystallisirt in wasserhellen, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 132°. Die *Monoacetylverbindung*, $C_{11}H_{12}Br_2O_3$, des Oxykörpers aus Dibrompseudocumenol bildet sich beim sechs- bis siebenstündigen Kochen derselben (5 g) mit Essigsäureanhydrid (10 ccm). Sie krystallisirt aus benzolhaltigem Ligroin in prachtvollen, grofsen, flachen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96°, die durch Alkalien ziemlich leicht zersetzt werden. Wird bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Oxykörper (1 Thl.) frisch geschmolzenes Natriumacetat (0,5 Thle.) zugesetzt, so entsteht die gegen alkoholisches Kali etwas beständigere *Diacetylverbindung*, $C_{13}H_{14}Br_2O_4$, kleine, glänzende, bei 102 bis 103° schmelzende Prismen. Das *Oxyderivat aus Dibrompseudocumenol* wird durch Salzsäuregas nicht verändert, durch Salzsäuregas und Chlorzink in das *Chlorhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols* (Schmelzp. 107 bis 108°) übergeführt, durch Bromwasserstoffsäure, Phosphorpentabromid, sowie durch Zink und Salzsäure leicht zu *Dibrompseudocumenol* reducirt.

Se.

K. Siegfried. Synthese und einige Umwandlungen des Tribrommethylphenylcarbinols[2]). — Der Alkohol wurde unter den von Jocitsch für die Darstellung des Trichlormethylphenylcarbinols[3]) gegebenen Bedingungen gewonnen. Derselbe ist in Aether leicht, in Ligroin und heifsem Wasser schwerer löslich, in kaltem Wasser wenig löslich. Aus Ligroin krystallisirt er in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 78 bis 78,5°. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_7Br_3O$. Der Essigester desselben krystallisirt aus Benzol in stark lichtbrechenden, in Aether und Alkohol leicht löslichen, monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 140°. Die Vergleichung dieser Krystalle (von Zemjatschensky ausgeführt) mit denen des essigsauren

[1]) Auch von Tripp (Inaug.-Diss. Marburg) beschrieben. (Schmelzp. nach Tripp 176°.) Die Verbindung ist in Aether löslich, nicht unlöslich, wie dieser Autor angiebt. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 914—920. — [3]) Daselbst 29, 97; JB. f. 1897, S. 1954.

Trichlormethylcarbinolesters ergiebt trotz der scheinbaren Verschiedenheit in der Anordnung der Flächen eine sehr grofse Aehnlichkeit. Die Structur des Tribrom*methyl*phenylcarbinols folgt aus seiner Bildung: $C_6H_5.COH + CHBr_3 = C_6H_5.CH(OH).CBr_3$. — Bei der Einwirkung einer 10 proc. Aetzkalilösung erhielt Verfasser nicht die erwartete Phenylbromessigsäure, sondern Mandelsäure. Bei starker Abkühlung während der Einwirkung gelang es, ein bei 80 bis 81° schmelzendes Product zu isoliren, welches sich als Gemisch der beiden Isomeren erwies. — Bei der Destillation des Tribrommethylphenylcarbinols bei 25 mm fängt über 110° Bromwasserstoff zu entweichen an, und zwischen 170 und 188° geht das zu einer krystallinischen Masse erstarrende *Dibromacetophenon*, $C_8H_6Br_2O$, vom Schmelzp. 35 bis 36° über. — Aus demselben wurde das *Phenylglyoxim*, $C_8H_8N_2O_2$, vom Schmelzp. 152 bis 153° dargestellt. — Das zunächst durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehende unbeständige Oxyd geht also in das Keton über, während es mit Kalilauge eine Säure liefert. Die Gleichung im obigen Falle ist:



Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Tit.*

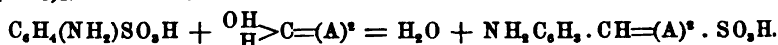
Alexei Bogorodsky und Iwan Ljubarsky. Ueber das Allyläthylphenylcarbinol [1]. — Verfasser wandten die von M. und A. Saytzeff beschriebene Reaction an [2]. — Ein Gemisch von 1 Mol. des Aethylphenylketons und 2 Mol. Allyljodid wurde in feinkörniges Zink, das mit Zinkspänen und mit Zinknatrium vermischt war, unter Abkühlung tropfenweise eingetragen und unter Umrühren eine Woche stehen gelassen. Das nach der Zersetzung der Reactionsproducte mit Wasser erhaltene Oel wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Das zwischen 238 und 242° übergehende *Allyläthylphenylcarbinol* ist eine sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit eigenartigem, aromatischem Geruch, leichter als Wasser und in letzterem unlöslich. Durch Oxydation mit 1 proc. Kaliumpermanganat bei Abkühlung erhielten Verfasser das Glycerin als einen gelblichen, in Aether löslichen dicken Syrup von der Formel:



[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 146—151. — [2] Daselbst 8, 363.

Die Behandlung desselben mit Essigsäureanhydrid ergab keinen reinen Triacetester, sondern ein Gemisch desselben mit dem Diacetester des ungesättigten Glycols. *Tü.*

Suais. Ueber orthosulfonirtes Malachitgrün[1]). — Es handelt sich in dieser Mittheilung um ein Verfahren zur Darstellung von alkalibeständigen Farbstoffen. Metasulfanilsäure und ein Benzhydrol geben, wenn (A) einen tertiären Aminrest, z. B. $C_6H_4N(CH_3)_2$, bedeutet,



$$C_6H_4(NH_2)SO_3H + {}^{OH}_{H}{>}C{=}(A)^2 = H_2O + NH_2C_6H_3 . CH{=}(A)^2 . SO_3H.$$

Wird nun die (NH_2)-Gruppe durch H ersetzt, so gelangt man zur Leukobase eines *orthosulfonirten Malachitgrüns*, $C_6H_4 . CH(A)^2 SO_3H$, die bei der Oxydation einen gegen Aetzalkalien beständigen Farbstoff liefert. In Wasser ist der Farbstoff bei Anwesenheit von Alkali ohne Entfärbung löslich. Nach Sandmeyer entstehen dem alkalibeständigen Blau entsprechende Leukobasen, wenn man tertiäre Amine auf orthosulfonirten Benzaldehyd reagiren läßt. Man erhält daher unter Anwendung von Dimethylanilin dieselbe Leukobase wie oben. *Tr.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Disulfosäuren der Malachitgrünreihe. [D. R.-P. Nr. 97106][2]). — Kuppelt man Diamidobenzhydrole mit m-Amidosulfosäuren der Benzolreihe und ersetzt man in dem entstandenen Producte die Amidogruppe durch eine Sulfogruppe[3]), so resultiren *Disulfosäuren der Malachitgrünreihe*, welche besonders werthvolle Färbeeigenschaften besitzen. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst Benzaldehyd-2,4-disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 98321][4]). — Man condensirt alkylirte aromatische Amine mit Benzaldehyd-2,4-disulfosäure und oxydirt die Leukosulfosäuren zu *Farbstoffen der Malachitgrünreihe.* *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung alkaliechter, grüner bis blauer Farbstoffe der Trialphylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 97638][5]). — Man erhält werthvolle *alkaliechte Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*, wenn man Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit m-Alkyloxysulfosäuren (wie m-Methoxybenzolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2$-Methoxynaphtalinsulfosäure, $\alpha_1\beta_2\beta_3$- und $\alpha_1\beta_2\alpha_4$-Methoxynaphtalindisulfosäure)

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 25—27; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1954 f. — [2]) Patentbl. 19, 380. — [3]) Daselbst, S. 105; D. R.-P. Nr. 95830. — [4]) Patentbl. 19, 554; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1960 f. — [5]) Patentbl. 19, 443.

condensirt, die Leukoverbindung oxydirt (mit Bleisuperoxyd) und die Farbstoffe, wenn dies nöthig ist, noch sulfonirt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung alkaliechter, grüner bis blauer Farbstoffe der Trialphylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 97822][1]). — Man läfst auf die basischen Alkalisalze der Oxyleukokörper, welche aus *Tetraalkyldiamidobenzhydrol* und m-Oxysulfosäuren (wie m-Oxybenzolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2$-Oxynaphtalinsulfosäure, $\alpha_1\beta_2\alpha_4$-Oxynaphtalindisulfosäure) entstehen, Halogenalkyl unter Druck einwirken und oxydirt und sulfurirt in beliebiger Reihenfolge die Alkyloxyleukobasen. Man bekommt so die *Farbstoffe* des Patentes Nr. 97638[2]). — Nach einem weiteren Zusatzpatente derselben Firma[3]) wurden auf vorstehende Weise ferner die folgenden Leukoverbindungen dargestellt: symm. Dibenzyldiäthyl-p-diamidobenzhydrol und m-Methoxybenzolsulfosäure, symm. Dibenzyldimethyl-p-diamidobenzhydrol und m-Methoxybenzolsulfosäure, Benzyltrimethyl-p-diamidobenzhydrol und $\alpha_1\beta_2\beta_3$-Methoxynaphtalindisulfosäure. *Sd.*

Société chimique des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus o-Phtalaldehydsäure. [D. R.-P. Nr. 98863][4]). — Man erhält Seide und ungebeizte Baumwolle blaugrün färbende *Triphenylmethanfarbstoffe* der Formel $(OH)C.(C_6H_4NR'R'')_2(C_6H_4COOR)$, indem man die Salze der *Phtalaldehydsäure* mit tertiären Aminen condensirt, das Product alkylirt und die Leukobasen oxydirt. *Sd.*

Chemische Fabrik vormals Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung blauvioletter Farbstoffe der Rosanilinreihe. [D. R.-P. Nr. 96402][5]). — Condensirt man *Tetramethyldiamidobenzophenon* mit Phenyl-β-naphtylamin, so erhält man nur wenig eines blauen Farbstoffes, dagegen der Hauptmenge nach ein rothviolettes, der Auramingruppe angehöriges Product. Verwendet man bei dieser Condensation indefs die alkylirten Phenyl-β-naphtylamine, so entstehen normal *blauviolette Farbstoffe der Rosanilinreihe.* Diese Farbstoffe lassen sich sulfuriren und liefern werthvolle *Säureviolette* von hoher Alkaliechtheit. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe der Diphenyl-

---

[1]) Patentbl. 19, 503. — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) Patentbl. 19, 520; D. R.-P. Nr. 98012. — [4]) Patentbl. 19, 659. — [5]) Daselbst, S. 307.

o-tolylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 96 230][1]). — Die *Farbstoffe* gewinnt man durch Sulfuriren der benzylirten Derivate des Triamidodiphenyl-o-tolylmethans und Oxydation der entstandenen Leukosulfosäuren oder durch Sulfuriren der durch vorherige Oxydation der Leukobasen erhaltenen Farbstoffe. Condensirt man Monobenzyl-o-toluidin mit *Tetramethyldiamidobenzhydrol*, so entstehen zwei isomere Basen, welche beide bei der Oxydation violette, basische Farbstoffe liefern, die sich indeſs bei der Sulfurirung und beim Aussalzen der mineralsauren Salzlösungen verschieden verhalten, indem die eine (α) als harziges Chlorhydrat gefällt wird, während die andere (β) in Lösung bleibt; letztere kommt für das vorliegende Verfahren in Betracht. Die kupferfarbene Pulver bildenden neuen Farbstoffe können aus concentrirten, wässerigen Lösungen leicht krystallisirt erhalten werden. In Wasser lösen sie sich sehr leicht mit blauer Farbe auf. Ammoniak und Soda verändern sie nicht, kochende Natronlauge färbt violett. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von alkaliechten grünen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 98 072][2]). — Man condensirt o-Oxynaphtaldehydmono- und disulfosäuren[3]) mit alkylirten aromatischen Aminen und oxydirt die erhaltenen Leukosulfosäuren zu den *grünen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen*[4]). *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Diphenylnaphtylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 98 546][5]). — Man erhält neue *Leukoverbindungen der Diphenylnaphtylmethanreihe*, welche eine Amidogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff enthalten, indem man alkylirte Diamidobenzhydrole mit $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure, $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure oder solchen Derivaten dieser Säuren condensirt, in welchen die Orthostellung zur Amidogruppe unbesetzt ist. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Diphenylnaphtylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 97 286][6]). — In den durch Condensation von alkylirten Diamidobenzhydrolen mit Naphtylaminsulfosäuren erhältlichen Leukoverbindungen wird die Amidogruppe nach dem Verfahren des Patentes Nr. 95 830[7]) durch die Sulfingruppe ersetzt und die erhaltenen *Sulfinsulfosäuren* durch Oxydation

[1]) Patentbl. 19, 252. — [2]) Daselbst, S. 554. — [3]) Daselbst, S. 551; D. R.-P. Nr. 97 934. — [4]) Vgl. auch Patentbl. 19, 910; D. R.-P. Nr. 100 237. — [5]) Patentbl. 19, 582. — [6]) Daselbst, S. 424. — [7]) Daselbst, S. 105.

in *Farbstoffdisulfosäuren* übergeführt. Besonders werthvolle *Farbstoffe* erhält man unter Verwendung von $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtionsäure, $\alpha_1 \alpha_3 \beta_4$-Naphtylamindisulfosäure, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtionsäure und $\alpha_1 \alpha_2 \beta_4$-Naphtylamindisulfosäure. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung rother Säurefarbstoffe aus benzylirten m-Amidophenolen. [D. R.-P. Nr. 97015][1]). — Führt man die Benzylderivate des m-Amidophenols in die Benzeïne ein und sulfurirt die entstandenen spritlöslichen Körper, so gelangt man zu werthvollen *rothen Säurefarbstoffen*. *Sd.*

J. Ville in Montpellier, Frankreich. Verfahren zur Darstellung rother Triphenylmethanfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 98436][2]). — Man erhält rothe *Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*, wenn man Rosolsäure (1 Mol.) mit einem aromatischen Hydrazin (3 Mol.) erhitzt. *Sd.*

E. Gérard. Ueber die Cholesterine der niederen Vegetabilien[3]). — Verfasser hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen die Cholesterine einerseits aus einer Mikrobenart, dem weifsen Staphylococcus, und andererseits aus der Alge, Fucus crispus, untersucht. Als er Staphylococcus mehrere Monate auf Peptonbouillon züchtete, erhielt er Culturen, die beim Kochen mit Salzsäure sich zu Flocken vereinigten. Nach dem Waschen wurde diese Abscheidung mit siedendem Alkohol extrahirt, der Alkoholrückstand hierauf mit Aether ausgezogen und die nach Abdunsten des Aethers hinterbleibende ölige Masse mit alkoholischem Natron verseift. Die mit Wasser verdünnte Seife wurde mit Aether geschüttelt und der Rückstand des ätherischen Auszuges aus Alkohol gereinigt. Es resultirten hierbei rechteckige Lamellen, die sich an der Luft färbten und nach ihren Reactionen für ein Cholesterin sprachen, das zur Gruppe des *Ergosterins* gehört. Bei Fucus crispus erhielt Verfasser krystallinische Lamellen, die alle Reactionen der *Cholesterine der Kryptogamen* zeigten und verschieden sind von thierischem Cholesterin oder Phytosterin. *Tr.*

St. Bondzynski und V. Humnicki. Ueber das sogenannte Stercorin[4]). — Im Anschlufs an eine Mittheilung der genannten Autoren über das Koprosterin hat A. Flint einen Aufsatz[5]) veröffentlicht, in dem er bekannt giebt, dafs er einen mit Koprosterin identischen Körper bereits 1862 schon entdeckt und unter

[1]) Patentbl. 19, 364. — [2]) Daselbst, S. 608; vgl. JB. f. 1897, S. 1955. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 372—375; Compt. rend. 126, 909—911. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 395—398. — [5]) Daselbst 23, 363.

dem Namen *Stercorin* beschrieben habe. Da in gewissem Sinne durch diese zweite Mittheilung A. Flint seine Prioritätsansprüche geltend zu machen sucht, so sprechen die Verfasser ihre Verwunderung darüber aus, dafs A. Flint erst 35 Jahre nach seiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand Gelegenheit findet, eine genaue Beschreibung der Eigenschaften, Reactionen und Zusammensetzung seines Stercorins zu veröffentlichen. Durch diese zweite Untersuchung ist allerdings die Identität des Stercorins mit Koprosterin erwiesen, doch meinen Verfasser, dafs diese neu erschienene Untersuchung nur eine Wiederholung der Beschreibung ihres Koprosterins sei. Das *Koprosterin* (Schmelzp. 95 bis 96°) ist ein Dihydrocholesterin und entsteht aus dem Cholesterin durch die Wirkung der im Darm sich vollziehenden Fäulnifsprocesse, kommt daher im Blute nicht vor. *Tr.*

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Wl. Markownikoff. Parapseudopropylnaphtensäure [Hexahydrocuminsäure] [1]). — Die der vom Verfasser schon früher beschriebenen Dekanaphtensäure isomere *Parapseudopropylnaphtensäure (Hexahydrocuminsäure)*, $C_{10}H_{18}O_2$, wird aus Cuminsäure durch Hydrogenisation erhalten. Zur Reaction wurden gewöhnlich 15 g Cuminsäure, 700 g Amylalkohol und 90 g Natrium genommen. Die so gewonnene Parapseudopropylnaphtensäure scheidet sich aus Petroläther in grofsen, bis 2 cm langen, sehr gut ausgebildeten Krystallen aus, die nach Messungen von W. J. Wernadsky dem monoklinen Systeme angehören. Sie schmilzt im völlig reinen Zustande bei 94 bis 95°, ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther leicht, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser etwas leichter löslich und destillirt mit Wasserdampf nur schwer über. Sie besitzt so schwache saure Eigenschaften, dafs sogar ihre Alkalisalze sehr unbeständig sind und sich mit Wasser leicht zersetzen. Das *Natriumsalz* bildet eine aus feinen, seideglänzenden, nadelförmigen Krystallen bestehende asbestartige Masse. Das *Calciumsalz* hat je nach der Art seiner Darstellung verschiedene Zusammensetzung. Beim Versetzen der in Wasser suspendirten Säure mit Kalkwasser wurde einmal ein *saures Salz* von der Formel $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + 2C_{10}H_{18}O_2$, in Gestalt sehr kleiner Nädelchen, und dann auch das *neutrale Salz*,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 57, 95—103; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 52—59.

$(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$, erhalten, welches dem sauren ganz ähnlich ist. Das *Baryumsalz* ist in Wasser sehr viel leichter löslich wie die Calciumsalze und bildet flache Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{17}O_2Ag . {}^1/_2 H_2O$, erscheint anfangs als gallertartiger, schnell flockig werdender Niederschlag. Der durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl dargestellte *Methyläther*, $C_{10}H_{17}O_2(CH_3)$, ist flüssig; er siedet bei 234 bis 235° und hat das spec. Gew. $D_{0^0}^{0^0} = 0,9614$, bezw. $D_{0^0}^{20^0} = 0,9465$. Das beim 20 stündigen Erhitzen des Methyläthers mit starkem Ammoniak auf 100° entstehende *Amid*, $C_{10}H_{17}O-NH_2$, bildet silberglänzende, flache, bei 167 bis 168°, bezw. 169,5 bis 170,5° (mit Thermometer mit abgekürzter Scala) schmelzende, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser etwas leichter lösliche Nadeln. Das durch 20 stündiges Kochen der Säure mit Anilin im Ueberschufs gewonnene *Anilid*, $C_{10}H_{17}O-NHC_6H_5$, krystallisirt aus Benzol in feinen, weichen Nadeln, aus Alkohol in nadelförmigen Drusen und schmilzt bei 201 bis 202° (mit gewöhnlichem Thermometer), bezw. bei 204 bis 205° (mit Thermometer nach Anschütz). Beim Ueberdestilliren scheint die Parapseudopropylnaphtensäure wenigstens zum Theil in eine flüssige Isomere überzugehen. *Wt.*

Eduard Buchner und Andreas Jakobi. Ueber Derivate des Cykloheptans.[1]). — Die Verfasser fanden, dafs die schon von A. Spiegel[2]) erhaltene Oxysuberancarbonsäure oder Suberylglycolsäure sich auf dem Wege über die Chlorsuberancarbonsäure in die *Suberencarbonsäure*, $C_8H_{12}O_2$, überführen läfst, welche als *Δ'-Cykloheptencarbonsäure* aufzufassen ist, trotz grofser Uebereinstimmung doch nicht mit der Δ'-1, 4-Aethylcyklopentencarbonsäure von Einhorn und Willstaetter[3]) identisch zu sein scheint und durch Anlagerung von Wasserstoff vermittelst Natriums in amylalkoholischer Lösung in die Suberancarbonsäure von Spiegel übergeht, deren Amid bei 193 bis 194° schmilzt. Von den Salzen der *Oxysuberancarbonsäure (1, 1 - Oxycykloheptanmethylsäure)* krystallisirt das *Natriumsalz*, $C_8H_{13}O_3Na . 2 H_2O$, aus 80 proc. Alkohol in weifsen, glänzenden, in Wasser und Natronlauge nicht allzu leicht löslichen Blättchen. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_3)_2Ca . 6 H_2O$, und das *Baryumsalz*, $(C_8H_{13}O_3)_2Ba . 6 H_2O$, enthalten beide 6 Mol. Krystallwasser. Das *Bleisalz*, $(C_8H_{13}O_3)_2Pb . {}^1/_2 H_2O$, bildet büschelförmig gruppirte, glänzende Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_3Ag$,

---

[1]) Ber. 31, 399—401. — [2]) Ann. Chem. 211, 117; JB. f. 1881, S. 613; f. 1882, S. 763; vgl. E. Buchner, Ber. 30, 1949; JB. f. 1897, S. 1242 f. — [3]) Ann. Chem. 280, 136; JB. f. 1894, S. 1490.

krystallisirt in langen, glänzenden, wasserfreien Nadeln. Durch einstündiges Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120 bis 125° wird die Oxysuberancarbonsäure in die ein dickflüssiges, allmählich erstarrendes Oel darstellende *Chlorsuberancarbonsäure* übergeführt, welche sich beim Kochen mit wässeriger Natronlauge oder mit alkoholischem Kali unter Salzsäureabspaltung in die *Suberencarbonsäure (Δ'-Cykloheptenmethylsäure)*, $C_8H_{12}O_2$, verwandelt. Dieselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in heifsem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus 15 proc. Alkohol in winzigen, wohlausgebildeten, glänzenden, bei 51 bis 53° schmelzenden Täfelchen. *Wt.*

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber die Constitution der Isogeraniumsäure (cyklischen Geraniumsäure) und das Isogeraniumsäurenitril [1]. — Die Verfasser suchten durch das Experiment zu entscheiden, ob der *Isogeraniumsäure* analog dem Ionon die Formel $(CH_3)_2C[-CH(COOH)-C(CH_3)=CH, -CH_2-CH_2]$ oder aber die Formel $(CH_3)_2C[-C(COOH)=C(CH_3)-CH_2, -CH_2-CH_2]$ zukommt. Nachdem schon Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler [2]) gefunden hatten, dafs die Isogeraniumsäure durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung in eine Dioxydihydroisogeraniumsäure übergeführt wird, zeigten die Verfasser, dafs, wenn man, ohne diese Dioxydihydroisogeraniumsäure zu isoliren, die mit einer zur Bildung dieser Säure ausreichenden Menge Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung oxydirte Lösung von Isogeraniumsäure allmählich mit Chromsäure (2 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. Isogeraniumsäure) und Schwefelsäure weiter oxydirt und die hierbei entstehende ölige Säure mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, man eine von der erwarteten, beim Abbau des Ionons erhaltenen Semicarbazonsäure verschiedene *Semicarbazonsäure* von der Formel $C_9H_{16}O_2=N-NH-CO-NH_2$ erhält, welche als *Isogeronsemicarbazonsäure* bezeichnet wird und aus viel siedendem Alkohol in kleinen, bei 198° schmelzenden, in Essigester fast unlöslichen Blättchen krystallisirt. Sie ist durch Säuren schwieriger spaltbar als das entsprechende Derivat der Geronsäure; man mufs sie in alkoholischer Lösung etwa 30 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure kochen, um aus ihr die *Isogeronsäure (Dimethyl-2-heptanon-6-säure)*, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$, abzuspalten, welche ein dickflüssiges, farbloses, in Wasser,

[1]) Ber. 31, 881—890. — [2]) Ber. 26, 2726; JB. f. 1893, S. 1527 ff.

Alkohol und Aether leicht lösliches Oel bildet und bei der Oxydation mit Brom und Natronlauge in die *as-α-Dimethyladipinsäure (Dimethyl-2-hexandisäure)*, $HOOC-H_2C-H_2C-H_2C-C(CH_3)_2-COOH$, übergeführt wird. Diese krystallisirt aus Benzol in weifsen, bei 87° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Essigester sehr leicht, in Ligroin nicht löslichen Nadeln und ist der aus Ionon dargestellten as-β-Dimethyladipinsäure aufserordentlich ähnlich, krystallisirt aber leichter als diese. Ihr *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, ist in siedendem Wasser ziemlich löslich und beständig. Die aus Isogeronsäure hier entstehende as-α-Dimethyladipinsäure giebt beim Behandeln mit Acetylchlorid kein Anhydrid, welches eine Anilsäure oder ein Anil liefert, und wird dadurch als ein Abkömmling der Adipinsäure charakterisirt. Die Anordnung der Atome im Ring der Isogeraniumsäure ergiebt sich mit aller Sicherheit aus ihrer Bildung aus Geraniumsäure, und da aus ihr, wie eben gezeigt, die as-α-Dimethyladipinsäure erhalten wird, so kommt der *Isogeraniumsäure* die Formel $(CH_3)_2C$ $[-C(COOH)=C(CH_3)-CH_2, -CH_2-CH_2]$ zu, und sie ist als *Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-6-methylsäure-6* zu bezeichnen. Die von Tiemann und Semmler (l. c.) dargestellte *Dioxydihydroisogeraniumsäure* ist demnach nach der Formel $(CH_3)_2C[-C(-OH, -COOH)$ $-C(-OH, -CH_3)-CH_2, -CH_2-CH_2]$ zusammengesetzt und als *Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexandiol-1, 6-methylsäure-6* zu bezeichnen, und es ist bei solcher Constitution leicht erklärlich, dafs sie kein Lacton bildet, da keines ihrer Alkoholhydroxyle zu der Carboxylgruppe in γ- oder δ-Stellung steht. Wird die Isogeraniumsäure oder Dioxydihydroisogeraniumsäure mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt, so erhält man ein Gemisch von *as-α-Dimethylglutarsäure (Dimethyl-2-pentandisäure)*, $HOOC-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-COOH$, welche nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemische von Benzol und Ligroin bei 85° schmilzt, und von *as-α-Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure)*, $HOOC-C(CH_3)_2-CH_2-COOH$, welche bei 141 bis 142° schmilzt. Im Weiteren wiesen die Verfasser darauf hin, dafs die Darstellung des schon von Tiemann und Semmler (l. c.) und auch von Barbier und Bouveault[1]) beschriebenen *Isogeraniumsäurenitrils* am besten in der Weise gelingt, dafs man aliphatisches Geraniumsäurenitril unter stetem Umrühren langsam in 70 proc. Schwefelsäure einfliefsen läfst, die Reaction darauf durch gelindes Erwärmen unterstützt, das Reactions-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1002; JB. f. 1896, S. 1507 f.

gemisch auf Eis oder in kaltes Wasser giefst und das sich dabei abscheidende *Isogeraniumsäurenitril* im Dampfstrom destillirt. Man erhält es so als eine unter 10 mm Druck bei 87 bis 90° siedende Flüssigkeit. Die unter 10 mm Druck bei 95 bis 130° siedende Fraction des rohen Isogeraniumsäurenitrils erstarrt zum Theil krystallinisch, und es bildet diese krystallinische Verbindung nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin blendend weifse, bei 118° schmelzende Blättchen. Sie ist durch Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung des Isogeraniumsäurenitrils entstanden und ist demnach nach der Formel $C_{10}H_{17}NO$ zusammengesetzt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird sie wieder quantitativ in Isogeraniumsäurenitril zurückverwandelt. Da das Isogeraniumsäurenitril die Cyangruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, welches im Ringe zwischen einem dimethylirten und einem monomethylirten Kohlenstoffatom steht, so ist es leicht erklärlich, dafs es sich sehr schwer verseifen läfst. Erst durch mehrtägiges Erhitzen mit wasserhaltigem Kaliumhydroxyd auf 160° und ebenso auch durch andauerndes Behandeln mit 50- bis 60 proc. Schwefelsäure vermochten die Verfasser das Isogeraniumsäurenitril in ein bei 201° schmelzendes *Amid*, $C_{10}H_{17}NO$, überzuführen, welches aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in langen, weifsen Nadeln krystallisirt. Da nun Barbier und Bouveault (l. c.) bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Isogeraniumsäurenitril unter Druck bei 170° zwei isomere *Isogeraniumsäureamide* erhielten, von denen das eine in Aether und Benzol leicht löslich ist, unter 10 mm Druck bei 208° siedet und bei 121° schmilzt, während das zweite in Aether und Benzol schwerer löslich ist, bei 202° schmilzt, also mit dem von den Verfassern erhaltenen Amid identisch ist, und unter 10 mm Druck bei 165° leicht sublimirt, so ist daraus ziemlich sicher der Schlufs zu ziehen, dafs in dem flüssigen Isogeraniumsäurenitril ein Gemenge der beiden Nitrile $(CH_3)_2C[-CH(CN)-C(CH_3)=CH, -CH_2-CH_2]$ und $(CH_3)_2C[-C(CN)=C(CH_3)-CH_2, -CH_2-CH_2]$ vorliegt. *Wt.*

H. v. Pechmann. Ueber die Esterificirung der Phenole und Benzolcarbonsäuren [1]. — Im Hinblick auf die Untersuchungen von Victor Meyer über die Erscheinung der Esterbildung durch Alkohol und Salzsäure bei diorthosubstituirten Benzoësäuren studirte Verfasser das Verhalten solcher Säuren gegen Diazomethan, wobei er fand, dafs die Methylirung auf diesem Wege

[1]) Ber. 31, 501—504.

durch zwei Orthosubstituenten überhaupt nicht beeinflufst wird. Die mit *Mesitylcarbonsäure*, *s-Tribrombenzoësäure*, *s-Trinitrobenzoësäure* und *Mellithsäure* angestellten Versuche ergaben, dafs diese Säuren durch Diazomethan in ätherischer Lösung sofort und quantitativ in ihre Methylester übergeführt werden. Die Esterificirung der Säuren erfolgt wahrscheinlich in der Weise, dafs die Säure zunächst an das Diazomethan unter Sprengung des Dreiringes angelagert und so durch Austausch des Carboxylwasserstoffatomes gegen den Methyldiazorest in ein Diazosalz verwandelt wird, welches schliefslich in Stickstoff und Methylester zerfällt. Der Vorgang beruht, wenn man ihn auf die Benzoësäure und ihre Derivate überträgt, auf einer successiven Substitution des Wasserstoffatomes der Carboxylgruppe durch den Methyldiazorest und die Methylgruppe, so dafs ein fast vollkommener Parallelismus mit der Esterbildung aus Salz und Halogenalkyl stattfindet, wobei das genannte Wasserstoffatom nach einander durch Metall und Alkyl vertreten wird. Bemerkenswerth ist noch, dafs die Esterificirung der Säuren mit Diazomethan auch hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit an die Salzbildung erinnert. *Wt.*

John J. Sudborough und Lorenzo L. Lloyd. Stereochemie ungesättigter Kohlenstoffverbindungen. Theil I. Esterificirung substituirter Acrylsäuren [1]). — Im Hinblick auf die von Menschutkin für die Esterificirung der Fettsäuren und die von V. Meyer und Sudborough für die Esterificirung aromatischer Säuren aufgestellten Regeln untersuchten die Verfasser, ob sich auch für die *Esterificirung ungesättigter Säuren* ähnliche Regeln aufstellen liefsen. Sie zogen folgende Säuren in das Bereich ihrer Betrachtungen: Zimmtsäure, Allozimmtsäure, Atropasäure, o-, m-, p-Nitrozimmtsäure, α- und β-Bromzimmtsäure, α- und β-Bromallozimmtsäure, Dichlorzimmtsäure, Dibromzimmtsäure vom Schmelzp. 139°, Dibromzimmtsäure vom Schmelzp. 100°, Dijodzimmtsäure, α-Cyanzimmtsäure, α-Cyan-o-nitrozimmtsäure, α-Cyan-m-nitrozimmtsäure, α-Phenylzimmtsäure, α-Phenylallozimmtsäure, α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure, α-Phenyl-o-nitroallozimmtsäure, α-Phenyl-m-nitrozimmtsäure, α-Phenyl-m-nitroallozimmtsäure, α-Phenyl-p-nitrozimmtsäure, α-Phenyl-p-nitroallozimmtsäure, Triphenylacrylsäure [2]) und αβ-Dijodacrylsäure. Von diesen Säuren wurden folgende neu dargestellt und analysirt: Der bis jetzt noch nicht beschriebene *Methyläther* der *m-Nitrozimmtsäure* krystallisirt

[1]) Chem. Soc. J. 73, 81—96; Chem. News 77, 7. — [2]) Vgl. JB. f. 1895, S. 1713; f. 1896, S. 1918; f. 1897, S. 2009.

aus Methylalkohol in hellgelben, bei 123 bis 124° schmelzenden, in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff mäfsig, in Chloroform und Benzol leicht löslichen Prismen. Der Schmelzpunkt der *α-Bromzimmtsäure* wurde zu 131° bestimmt. Die *α-Bromallozimmtsäure* bildet, aus Wasser krystallisirt, glänzende, bei 120° schmelzende Tafeln. Die *β-Bromzimmtsäure* krystallisirt aus Chloroform in gut ausgebildeten, bei 134 bis 135° schmelzenden, würfelförmigen Krystallen. Die *β-Bromallozimmtsäure* schmilzt nach dem Krystallisiren aus wenig Alkohol bei 159°. Ihr *Methyläther* bildet dicke, farblose, bei 58° schmelzende, in Aethylalkohol und Benzol mäfsig, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Prismen. Der Schmelzpunkt der *Dichlorzimmtsäure* wurde bei 120°, derjenige der *Dijodzimmtsäure* bei 167° gefunden. Der aus der bei 180° schmelzenden *α-Cyanzimmtsäure* gewonnene *Methyläther* krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen, bei 89° schmelzenden, in Chloroform und Aether leicht, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff mäfsig löslichen Prismen. Der *Methyläther* der bei 223° schmelzenden *α-Cyan-o-nitrozimmtsäure* bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, farblose, bei 142° schmelzende Nadeln. Von der *α-Cyan-m-nitrozimmtsäure* schmilzt der *Aethyläther* bei 134°, der *Methyläther* bei 135 bis 136°, und es bildet der letztere feine, seideglänzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Die Versuche wurden nun derart ausgeführt, dafs 0,5 g einer jeden Säure mit 10 ccm einer 3 proc. Lösung von Salzsäure in Methylalkohol eine Stunde gekocht und die Menge des dabei entstandenen Esters bestimmt wurde. Aus den hierbei erhaltenen Resultaten ziehen die Verfasser folgende Schlüsse: 1. Ungesättigte, von der Acrylsäure sich ableitende Säuren, welche aufser einer *α*-substituirenden Gruppe noch ein Radical enthalten, welches zu der Carboxylgruppe in cis-Stellung steht, und ebenso die Säuren, in welchen das dritte Wasserstoffatom der Acrylsäure durch eine substituirende Gruppe ersetzt ist, lassen sich in der oben angegebenen Weise nur schwer esterificiren. 2. Die disubstituirten Acrylsäuren, in welchen die eine Gruppe in *α*-Stellung, die andere in trans-Stellung zur Carboxylgruppe steht, werden leicht esterificirt. 3. Die substituirten Acrylsäuren, in welchen die substituirenden Gruppen nur in der *β*-Stellung vorhanden sind, lassen sich leicht esterificiren. 4. Eine *α*-substituirte Acrylsäure läfst sich schwieriger esterificiren wie die isomere *β*-Verbindung. 5. Das Vorhandensein einer Nitrogruppe in o-Stellung scheint bei gewissen Zimmtsäuren die Esterbildung zu verzögern. 6. Die bei

der Esterificirung der Allozimmtsäure und der α-Bromallozimmtsäure erhaltenen Resultate zeigen, daſs man mit der Fischer'schen Esterificirungsmethode die Ester der Allozimmtsäuren und nicht diejenigen der beständigeren isomeren Säuren erhält. Schlieſslich wiesen die Verfasser noch darauf hin, daſs mit Rücksicht auf die von ihnen hier erhaltenen Resultate die *Camphersäure* nicht als eine ringförmige Verbindung anzusprechen ist, sondern zu den ungesättigten Fettsäuren gezählt werden muſs. *Wt.*

H. J. Taverne. Einwirkung der Salpetersäure auf einige aromatische Amide bei gewöhnlicher Temperatur [1]). — Während Salpetersäure auf die Amide, Methyl- und Dimethylamide der Benzoësäure, Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure bei 0° und kurzer Einwirkung nur substituirend wirkt und aus den Benzoësäureamiden m-Nitro-, aus den anderen p-Nitroderivate bildet, spaltet sie bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Einwirkung den Amidstickstoff ab und liefert theils mono-, theils di-Nitrosäuren. Die Amide liefern dabei Stickoxydul, die Monomethylamide auſserdem Methylnitrat, die Dimethylamide geben nur Dimethylnitramin. Benzoësäureamid wird in m- und o-Stellung, jedoch nur einfach, substituirt, auch m-Nitrobenzoësäure wird nicht weiter verändert; Phenylessigsäure- und Phenylpropionsäureamide geben o-p-Dinitrosäuren, p-Nitrophenylessigsäure und p-Nitrophenylpropionsäure nehmen noch eine Nitrogruppe in o-Stellung zur Seitenkette auf. Die *Dinitrophenylpropionsäure* (1, 2, 4) erwies sich, entgegen der Angabe von Gabriel und Zimmermann, als löslich in Aether. *Kw.*

Francesco Rolla. Ueber das Caffeïnnatriumbenzoat, welches hypodermisch verwendet wird [2]). — Verfasser wies darauf hin, daſs bei der Vereinigung von heiſsen Lösungen von Natriumbenzoat und Caffeïn das gebildete *Caffeïnnatriumbenzoat* zuweilen aus der Lösung ausfällt, wenn dieselbe erkaltet, und daſs dieser Uebelstand von einer Verunreinigung des Natriumbenzoats mit Soda herrührt, weshalb er zur Verhütung desselben vorschlägt, entweder das Natriumbenzoat vor der Vereinigung mit dem Caffeïn zu reinigen, oder der heiſsen Lösung einige Centigramme Benzoësäure hinzuzufügen. *Wt.*

H. L. Wheeler, P. T. Walden und H. F. Metcalf. Ueber Acylimidoester. Zweite Mittheilung [3]). — Nachdem Wheeler und

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 190—196; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2005 ff. — [2]) Boll. chim. farm. 37, 100—101; Ref. Chem. Centr. 69, I, 678. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 64—76.

Walden[1]) darauf hingewiesen hatten, dafs Acylimidoester bei der Einwirkung von 1 Mol. Säurechlorid auf 2 Mol. Imidoester entstehen, fanden die Verfasser, dafs die Acylimidoester sich ebenfalls aus den Silbersalzen der Diacylamide erhalten lassen, und erwies sich das bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silberdibenzamid entstehende Product, $C_6H_5-C(=NCOC_6H_5, -OC_2H_5)$, als in jeder Beziehung identisch mit der aus Benzimidoäthylester und Benzoylchlorid gewonnenen Verbindung, dagegen verhielt es sich völlig verschieden von der aus Aethylbenzamid dargestellten, isomeren Stickstoffäthylverbindung, $C_6H_5CON(C_2H_5)COC_6H_5$. Die Acylimidoester sind sehr reactionsfähige Körper, von denen einige nur mit grofsen Schwierigkeiten annähernd rein erhalten werden konnten. Mit Wasser und Säuren reagiren sie einerseits unter Abspaltung von Alkohol und Bildung eines Diacylamides, andererseits unter Bildung eines Monoacylamides und eines Esters. Während der Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Carboxäthyl- und Benzoylbenzimidoester in dieser Weise reagiren, geben der Benzoylphenylacetimidoäthylester und die die Acylgruppe $-COCO-OC_2H_5$ enthaltenden Imidoester keine Diacylamide. Hiernach enthalten die Diacylamide beide Acylgruppen an Stickstoff gebunden. Mit Benzoylchlorid reagirt Benzoylbenzimidoäthylester unter Abspaltung von Aethylchlorid und Bildung von Tribenzamid. Mit Ammoniak geben die Acylimidoester Acylamidine. Der *Benzimidomethylester*, $C_6H_5-C(=NH, -OCH_3)$, wurde nach den Angaben von Bushong[2]) dargestellt, er siedet unter 13 mm Druck bei 96°. Das *Pikrat*, $C_6H_5C(=NH, -OCH_3).C_6H_3(NO_2)_3OH$, krystallisirt in citronengelben, bei 163° schmelzenden Prismen. Der *Benzoylbenzimidomethylester*, $C_6H_5-C(=NCOC_6H_5, -OCH_3)$, wurde durch 24 stündiges Behandeln von Benzimidomethylester (2 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.) als ein unter 12 mm Druck bei 210 bis 212° siedendes Oel erhalten. Wird derselbe in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, so scheidet sich Dibenzamid ab. Beim mehrstündigen Kochen mit Chlorkohlensäureäther geht er in Benzamid und *Carboxäthylbenzimidomethylester*, $C_6H_5-C(=NCOOC_2H_5, -OCH_3)$, über, welcher ein farbloses, unter 14 mm Druck bei 155° siedendes Oel darstellt und beim Behandeln mit kalter, verdünnter Salzsäure in das bei 110 bis 111° schmelzende *Benzoylurethan*[3]), $C_6H_5CONHCOOC_2H_5$, über-

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 129; JB. f. 1897, S. 1807 ff. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 490; JB. f. 1896, S. 1236 f. — [3]) v. Pechmann, Ber. 28, 2383; JB. f. 1895, S. 1421.

geht. Durch Behandeln von Benzimidomethylester (15,4 g) in ätherischer Lösung mit Chloroxalsäureäthylester erhält man neben Oxamäthan *Aethyloxalylbenzimidomethylester*, $C_6H_5-C(=NCOCOOC_2H_5, -OCH_3)$, als ein unter 14 mm Druck bei 192° siedendes Oel. Derselbe geht beim Stehen an der Luft oder beim Kochen mit Wasser in Benzoësäureester und Oxamäthan über und giebt beim Behandeln mit concentrirter, wässeriger Ammoniaklösung Oxamid und Benzoësäureester. Der nach dem Verfahren von Pinner dargestellte *Benzimidoäthylester*, $C_6H_5C(=NH, -OC_2H_5)$, siedet unter 15 mm Druck bei 101 bis 102° und giebt mit Merkurichlorid ein in farblosen Nadeln krystallisirendes *Additionsproduct*, $C_6H_5-C(-NH.HgCl, -Cl, -OC_2H_5)$. Der schon früher (l. c.) beschriebene *Acetylbenzimidoäthylester*, $C_6H_5-C(=NCOCH_3, -OC_2H_5)$, siedet, anstatt bei 151°, wie früher angegeben, bei 156°. Er geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100 bis 120° in Tribenzamid über. Der *Propionylbenzimidoäthylester*, $C_6H_5-C(=NCOC_2H_5, -OC_2H_5)$, siedet unter 17 mm Druck bei 161 bis 162° und liefert beim Schütteln in ätherischer Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure bei 98° schmelzendes *Propionylbenzamid*, $CH_3CH_2CONHCOC_6H_5$. Der beim Behandeln von Benzimidoäthylester in ätherischer Lösung mit normalem Butyrylchlorid erhaltene *normale Butyrylbenzimidoäthylester*, $C_6H_5-C(=NCOC_3H_7, -OC_2H_5)$, siedet unter 16 mm Druck bei 167° und giebt beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure in schönen, farblosen, bei 104 bis 105° schmelzenden Prismen krystallisirendes, *normales Buturylbenzamid*, $C_3H_7CONHCOC_6H_5$. Der *Benzoylbenzimidoäthylester*, $C_6H_5-C(=NCOC_6H_5, -OC_2H_5)$, wurde durch Behandeln von Silberdibenzamid mit Jodäthyl in ätherischer Lösung dargestellt und krystallisirt in charakteristischen, rautenförmigen, bei 65° schmelzenden Krystallen. Beim Behandeln mit Schwefelsäure giebt er Dibenzamid und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 130 bis 150° Tribenzamid. Das mit dem Benzoylbenzimidoäthylester isomere *Aethyldibenzamid*, $(C_6H_5CO)_2NC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 101 bis 102° schmelzenden Prismen. Chloroxalsäureester reagirt in ätherischer Lösung mit dem Benzimidoäthylester unter Bildung des *Aethyloxalylbenzimidoäthylesters*, $C_6H_5-C(=NCOCOOC_2H_5, -OC_2H_5)$, welcher unter 11 mm Druck bei 190 bis 195° siedet und sich leicht in Oxamäthan und Benzoësäureester zersetzt. Der *Benzimido(normal)propylester*, $C_6H_5-C(=NH, -OCH_2CH_2CH_3)$, bildet ein farbloses, angenehm riechendes, unter 12 mm Druck bei 115,5° und unter 765 mm Druck bei 232° siedendes Oel. Das *salzsaure Salz* schmilzt bei 125° unter

Bildung von Benzamid und Abspaltung von Aethylchlorid. Das *Pikrat* krystallisirt in citronengelben, bei 261° schmelzenden Prismen. Der bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Benzimido(normal)propylester entstehende *Acetylbenzimido(normal)-propylester*, C_6H_5–C(=$NCOCH_3$, –$OCH_2CH_2CH_3$), siedet unter 13 mm Druck bei 153° und zersetzt sich beim Behandeln mit Säuren unter Abscheidung von Acetbenzamid. Der *Benzoylbenzimido-(normal)propylester*, C_6H_5–C(=$NCOC_6H_5$, –$OCH_2CH_2CH_3$), siedet unter 17 mm Druck bei 231 bis 232,5° und giebt beim Behandeln mit Salzsäure Dibenzamid. Der *Benzimidoisobutylester*, C_6H_5–C (=NH, –OC_4H_9), siedet unter 9 mm Druck bei 117,5 bis 120°, unter gewöhnlichem Druck bei 248 bis 250°. Der *Benzoylbenzimidoisobutylester*, C_6H_5–C(=$NCOC_6H_5$, –OC_4H_9), siedet unter 15 mm Druck bei 228 bis 235°, krystallisirt aus Ligroin und schmilzt bei 54,5°. Der *Phenylacetimidomethylester*, $C_6H_5CH_2$–C (=NH, –OCH_3), bildet ein angenehm riechendes, unter 20 mm Druck bei 114,5 bis 115° siedendes Oel. Der *Phenylacetimidoäthylester*, $C_6H_5CH_2$–C(=NH, –OC_2H_5), siedet unter 15 mm Druck bei 116°. Der *Benzoylphenylacetimidoäthylester*, $C_6H_5CH_2$–C (=$NCOC_6H_5$, –OC_2H_5), endlich siedet unter 13 mm Druck bei 215 bis 216°. Er zersetzt sich leicht in Benzamid und Phenyläthylacetat. *Wt.*

H. Ley. Ueber die Einwirkung von Hydroxylaminen auf Imidchloride und über Anilidoxime[1]). — Verfasser stellte durch Einwirkung von Imidchloriden auf Hydroxylamin folgende Verbindungen dar: Das schon von Müller[2]) beschriebene *Benzenylanilidoxim*, $C_{13}H_{12}N_2O$, wurde in der Weise erhalten, daſs 11,5 g Hydroxylaminchlorhydrat, in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Natriumäthylat (aus 3,8 g Natrium) versetzt, darauf die Hydroxylaminlösung, welche keinen Ueberschuſs an Aethylat enthalten darf, nach dem Abfiltriren des Kochsalzes mit einer Lösung von 14 g Benzanilidimidchlorid in absolutem Aether (etwa 1 Mol. Chlorid auf $2^1/_2$ Mol. Hydroxylamin) einige Stunden stehen gelassen, und nach dem Abdestilliren des Aethers das gebildete *Benzenylanilidoxim* mit Wasser ausgefällt wurde. Es schmilzt bei 138°, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung und wird durch Kochen mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung in den weiſse, seideglänzende, verfilzte, bei 76 bis 77° schmelzende, in Alkohol, Aether und Aceton leicht, in Ligroin schwer lösliche Nadeln darstellenden

---

[1]) Ber. 31, 240—246. — [2]) Ber. 19, 1669; JB. f. 1886, S. 1100 f.

Sauerstoffäther, $C_{20}H_{18}N_2O$, übergeführt. Das in analoger Weise aus dem Benz-o-toluidimidchlorid und Hydroxylamin gewonnene *Benzenyl-o-toluidoxim* wurde nur als nicht erstarrendes, gelbliches, unter 10 mm Druck bei etwa 173° siedendes Oel erhalten. Das aus dem bei 190° schmelzenden p-Chlorbenzanilid gewonnene, prächtige, lange, bei 68° schmelzende Nadeln darstellende Imidchlorid giebt mit Hydroxylamin das *Benzenyl-p-chloranilidoxim*, $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, welches in farblosen, anscheinend Krystallalkohol enthaltenden Nadeln und Blättchen krystallisirt, bei 183° schmilzt, in Aceton und heifsem Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich ist und mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung giebt. Das aus Benzoyl-o-nitranilin mit Phosphorpentachlorid dargestellte, in prächtigen, gelben, bei 67 bis 68° schmelzenden Nadeln erscheinende Imidchlorid wird durch Hydroxylamin in das *Benzenyl-o-nitranilidoxim*, $C_{13}H_{11}N_3O_3$, übergeführt, welches in schönen, rein gelben, bei 187° unter Zersetzung schmelzenden, in Aceton leicht, in Ligroin schwer löslichen Blättchen krystallisirt. Mit den α-substituirten Hydroxylaminen reagiren die Imidchloride unter Bildung der am Sauerstoff alkylirten Aldoxime von der allgemeinen Formel $C_6H_5-C(=N-OR, -NH-R')$. So wurde aus α-Benzylhydroxylamin und Benzanilidimidchlorid der schon oben beschriebene, durch directe Benzylirung des Benzenylanilidoxims erhaltene Sauerstoffäther gewonnen. Die Einwirkung der Imidchloride auf β-substituirte Hydroxylamine verläuft nicht so glatt wie mit dem Hydroxylamin oder dem α-Benzylhydroxylamin, da neben dem Hauptproducte stets geringe Mengen eines zähen, öligen Körpers entstehen, welcher die Reinigung des Hauptproductes erschwert. Das aus Benzanilidimidchlorid und β-Benzylhydroxylamin gewonnene *Benzenyl-benzyloxyamid-phenylimidin*, $C_6H_5-C(=N-C_6H_5, -N-C_7H_7-OH)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Benzol in kleinen, weifsen, glänzenden, bei 148° schmelzenden, in heifsem Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Ligroin nicht löslichen Nädelchen und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv blaue, in ätherischer Lösung eine dunkelrothbraune Färbung. Schliefslich wurde noch die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzenylanilidoxim studirt. Zu dem Ende wurden 0,9 g Anilin in 25 ccm Normalsalzsäure gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt, die stark abgekühlte Diazoniumchloridlösung bei etwa —5° in eine Lösung von 2 g Benzenylanilidoxim in überschüssiger Natronlauge langsam unter stetem Schütteln eingetragen und das so gewonnene Rohproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene neue

Körper, $C_{19}H_{15}N_4ONa$, bildet mikroskopische Nädelchen von hellgelber Farbe, die sich beim Erhitzen auf 155 bis 160° vollständig zersetzen. Die diesem Natriumsalze zu Grunde liegende Säure ist wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_5-C[=N-OH, -N(C_6H_5)(N_2C_6H_5)]$ constituirt. Bei Anwendung anderer Diazoniumsalze verläuft die Reaction in analoger Weise. *Wt.*

H. Ley. Ueber Oxyamidoxime, eine neue Klasse von Hydroxylaminderivaten. I.[1]) — Im Anschlufs an seine frühere Untersuchung[2]) über die Einwirkung von Hydroxylaminen auf Imidchloride studirte Verfasser auch das Verhalten von Hydroxylamin gegen Hydroxamsäurechloride, wobei er fand, dafs die Reaction hier nach der Gleichung: $RC(NOH)Cl + H_2NOH = RC(NOH)NHOH + HCl$ verläuft. Die hierbei entstehenden, sowohl Oxime als auch Hydroxylaminkörper darstellenden Hydroxylaminderivate bezeichnete er vorläufig als *Oxyamidoxime*. Das *Benzenyloxyamidoxim*, $C_6H_5-C(NOH)NHOH$, wurde hiernach in folgender Weise erhalten: 4,2 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in der eben nöthigen Menge Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt, die völlig neutrale Hydroxylaminlösung (ein Ueberschufs an Aethylat ist sorgfältig zu vermeiden) nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Kochsalzes mit einer ätherischen Lösung von 3 g Benzhydroxamsäurechlorid versetzt, der Aether nach 12 stündigem Stehen im Vacuum bei 25° abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Aether extrahirt und das nach dem Verdunsten des Aethers meist ölig hinterbleibende Benzenyloxyamidoxim durch Lösen in Essigäther und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Oder man kann auch in der Weise verfahren, dafs man 30 g Benzaldoxim gemäfs der Wernerschen Vorschrift[3]) in Chloroformlösung mit Chlor behandelt, nach beendeter Reaction das Chloroform und den Chlorwasserstoff in einem mit Paraffin und Kali beschickten Vacuumexsiccator entfernt, den Rückstand mit Aether aufnimmt und ihn in drei Portionen weiter verarbeitet, indem man jede Portion zu einer aus 17,4 g Hydroxylaminchlorhydrat bereiteten Hydroxylaminlösung hinzugiebt und das Reactionsproduct dann weiter wie oben verarbeitet. Das so gewonnene *Benzenyloxyamidoxim* bildet, aus Ligroin und Essigäther krystallisirt, prächtig glänzende, tafelförmige, in Alkohol, Aether, Benzol und Wasser leicht, in Ligroin nicht lösliche, bei 115° unter starker Gasentwickelung sich zer-

[1]) Ber. 31, 2126—2129. — [2]) Daselbst, S. 240; vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 27, 2197; JB. f. 1894, S. 1610 f.

setzende Krystalle. Es giebt in alkoholischer und wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und zerfällt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Gasentwickelung und vorwiegender Bildung von Benzonitril. Beim Behandeln mit alkoholischem Kupferacetat giebt es ein in feinen, mikroskopischen, dunkelbronzefarbenen Blättchen krystallisirendes, in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches *Kupfersalz*, $(C_7H_6N_2O_2)_2Cu$, und Quecksilberchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des Benzenyloxyamidoxims eine reingelbe, wahrscheinlich ein Mercurisalz darstellende Fällung. Ammoniak und Alkalien erzeugen in der Lösung des Oxims eine blaue Färbung. *Wt.*

E. Portner. Die Hydrazide der m- und p-Brombenzoësäure. [Th. Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XV. Abhandlung] [1]). — Das nach dem für die Gewinnung des Benzhydrazids [2]) aus m-Brombenzoësäureester und Hydrazinhydrat angegebenen Verfahren dargestellte *m-Brombenzhydrazid*, $C_6H_4(Br_{[1]}, -CO-NHNH_{2[3]})$, bildet lange, seideglänzende, anisotrope, farblose, zu Büscheln vereinigte, bei 151° schmelzende, in Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwer, in kaltem Wasser fast nicht, in Aether, Chloroform und Benzol so gut wie gar nicht lösliche Nadeln. Es besitzt stark reducirende Eigenschaften, indem es Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte leicht reducirt. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_4(-Br, -CO-NHNH_2.HCl)$, erscheint in kleinen, in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslichen, gegen 248° unter Gasentwickelung schmelzenden Täfelchen. Das durch Behandeln des m-Brombenzhydrazids in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natrium entstehende *Natrium-m-brombenzhydrazid*, $C_6H_4(-Br, -CO-NNaNH_2)$, scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz von trockenem Aether im Ueberschufs in kleinen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Täfelchen aus. Das *Acetyl-m-brombenzhydrazid*, $C_6H_4(-Br, -CONHNHCOCH_3)$, durch Behandeln des m-Brombenzhydrazids mit Essigsäureanhydrid gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, seideglänzenden, spitzen, bei 169° schmelzenden, in Wasser, Aether und Chloroform schwer, in absolutem Alkohol leicht löslichen Prismen. Das aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und m-Brombenz-

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 190—205. — [2]) Vgl. Eduard Portner, Inaug.-Diss. Kiel, 1896.

hydrazid in wässeriger Lösung sich bildende *Benzal-m-brombenzhydrazin*, $C_6H_5CH{=}NNHCOC_6H_4Br$, stellt prächtige, lange, farblose, bei 105° schmelzende, in heifsem Wasser sehr schwer, in Aether leichter, in Alkohol und Chloroform leicht lösliche Nadeln dar. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es glatt in seine Componenten. Das beim Lösen von m-Brombenzhydrazid in Aceton entstehende *Aceton-m-brombenzhydrazin*, $(CH_3)_2C{=}NNHCOC_6H_4Br$, bildet prächtige, kleine, bei 88,5° schmelzende Nadeln. Aus Chloroform läfst es sich unverändert umkrystallisiren, beim Kochen mit Alkohol dagegen wird es zersetzt. Das durch anderthalbstündiges Erwärmen von m-Brombenzhydrazid (3 g) in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jod (1,8 g) auf dem Wasserbade gewonnene *Di-m-brombenzoylhydrazin*, $C_6H_4BrCONHNHCOBrC_6H_4$, krystallisirt aus Eisessig in sehr kleinen, glänzenden, bei 265° schmelzenden, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast nicht, in heifsem Wasser schwer, in heifsem Alkohol und Eisessig leichter löslichen Nadeln. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in 2 Mol. m-Brombenzoësäure und 1 Mol. Hydrazinsalz gespalten. Das beim Versetzen von m-Brombenzhydrazid in wässeriger Lösung mit Natriumnitrit und Ansäuern mit Essigsäure ausfallende *m-Brombenzazid*, $C_6H_4(-Br_{[1]}, -CO.N_{3[3]})$, stellt ein farbloses, einen starken, zu Thränen reizenden Geruch besitzendes, in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform leicht, in Wasser und verdünnten Säuren nicht lösliches Oel dar, welches beim Erhitzen im Reagensglase unter heftiger Detonation explodirt. Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wird es in den lange, farblose, prächtig seideglänzende, anisotrope, bei 262° schmelzende, in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol so gut wie nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol leichter lösliche Prismen bildenden, und in kleinen, schönen Nadeln sublimirenden *m-Dibromdiphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_4Br)_2$, übergeführt, welcher beim Kochen mit Säuren und ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° in m-Bromanilin und Kohlensäure gespalten wird. Der beim Erhitzen von m-Brombenzazid (5 g) mit absolutem Alkohol (100 g) entstehende *m-Bromphenylcarbaminsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-Br, -NHCOOC_2H_5)$, konnte nur in nicht völlig reinem Zustande als ein farbloses, dickflüssiges, schweres, unter 17 mm Druck bei 193 bis 194° ziemlich unzersetzt siedendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Aceton äufserst leicht lösliches Oel gewonnen werden. Er zerfällt schon beim Kochen mit Säuren in seine Componenten. Der in

analoger Weise dargestellte *m-Bromphenylcarbaminsäure-Methyläther*, $C_6H_4(-Br, -NHCOOCH_3)$, bildet eine fast farblose, dicke, ölige, unter 75 mm Druck bei 165 bis 167° siedende Flüssigkeit. Das in derselben Weise wie die m-Verbindung gewonnene *p-Brombenzhydrazid*, $C_6H_4(-Br_{[1]}, -CO-NHNH_{2[4]})$, krystallisirt in langen, farblosen, anisotropen, bei 164° schmelzenden Prismen. Es ist in Alkohol leicht, dagegen in heifsem Wasser noch schwerer löslich wie die m-Verbindung und reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung ebenfalls schon in der Kälte. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_4(-Br, -CONHNH_2.HCl)$, bildet kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark glänzende, bei 262° schmelzende Nadeln. Das *Aceton-p-brombenzhydrazin*, $(CH_3)_2C=NNHCOC_6H_4Br$, erscheint in prächtigen, langen, bei 194,5° schmelzenden Nadeln. Das *Benzal-p-brombenzhydrazin*, $C_6H_5CH=NNHCOC_6H_4Br$, stellt farblose, seideglänzende, lange, bei 235° schmelzende, in Alkohol leicht, in heifsem Wasser und Aether schwer lösliche Prismen dar. Das ebenso wie die m-Verbindung gewonnene *p-Brombenzazid*, $C_6H_4(-Br_{[1]}, -CO.N_{3[4]})$, krystallisirt aus Aceton in farblosen, bei 46° schmelzenden, anisotropen, in Wasser absolut unlöslichen, in Aceton, Alkohol und Aether aber sehr leicht löslichen und mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt flüchtigen Tafeln und wird durch Kochen mit absolutem Alkohol in den weifse, lange, bei 81° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche Nadeln darstellenden *p-Bromphenylcarbaminsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-Br, -NHCOOC_2H_5)$, übergeführt. Der *p-Bromphenylcarbaminsäure-Methyläther*, $C_6H_4(-Br, -NHCOOCH_3)$ ist in seinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen dem Aethyläther täuschend ähnlich und schmilzt ebenfalls bei 81°. Der beim mehrstündigen Kochen von p-Brombenzazid (5 g) mit Wasser (100 g) entstehende *Di-p-bromdiphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_4Br)_2$, bildet perlmutterglänzende, zu Büscheln vereinigte, farblose, bei 274° schmelzende, nur in heifsem Alkohol lösliche Nadeln und sublimirt unzersetzt in kleinen Nädelchen. Durch Säuren wird er in Kohlensäure und p-Bromanilin gespalten. Das beim sechsstündigen Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Brombenzhydrazid und p-Brombenzazid in Acetonlösung auf dem Wasserbade entstehende *p-Bromphenyl-p-brombenzoylsemicarbazid*, $CO(-NHC_6H_4Br, -NHNHCOC_6H_4Br)$, krystallisirt aus Eisessig in mikroskopisch kleinen, weifsen, glänzenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in heifsem Alkohol und Eisessig schwer löslichen, bei 248° schmelzenden Tafeln. Bei der Einwirkung von Brom endlich auf p-Brombenzazid in Tetrachlor-

kohlenstofflösung wurde ein farbloser, krystallinischer Rückstand von scharfem Geruch erhalten, welcher wahrscheinlich das *Dibromcarbanil* darstellt. *Wt.*

A. F. Hollemann. Studien über die Nitrobenzoësäuren[1]. — Verfasser suchte die Ursache der schwierigen Trennung der drei *Nitrobenzoësäuren* zu ergründen und bestimmte zu dem Ende zuerst die Löslichkeit dieser auf das sorgfältigste gereinigten Säuren in Wasser. Die Reinigung der *o-Nitrobenzoësäure* geschah in der Weise, dafs dieselbe in das Baryumsalz übergeführt, die Lösung desselben fast zur Trockne eingedampft, die krystallinische Masse mit wenig Wasser aufgenommen, von den schwerer löslichen Krystallwärzchen abfiltrirt, die filtrirte Lösung wieder fast bis zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, von den sich dabei wieder nicht lösenden Krystallwärzchen abfiltrirt, und so drei- bis viermal verfahren wurde, bis gar keine schwerer löslichen Krystallwärzchen sich mehr zeigten. Das auf solche Weise endlich erhaltene *o-nitrobenzoësaure Baryum* bildet grofse, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Die wässerige, etwas verdünnte Lösung desselben wurde mit dem zehnten Theil der zur Zersetzung des Baryumsalzes nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt, wodurch neben Baryumsulfat eine gewisse, die letzten Spuren der in der Lösung noch vorhandenen m- und p-Nitrobenzoësäure enthaltende Menge o-Nitrobenzoësäure ausgefällt wurde. Nach dem Filtriren wurde das Filtrat vollständig mit Schwefelsäure zersetzt und die *o-Nitrobenzoësäure* auf diese Weise nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser in langen, glänzenden, vollständig weifsen, bei 148° schmelzenden Nadeln erhalten. Die *m-Nitrobenzoësäure* wurde in der Weise gereinigt, dafs sie durch Fällen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum in das Baryumsalz umgewandelt wurde, welches zweimal aus Wasser umkrystallisirt, in heifsem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wurde. Die so gewonnene, völlig farblose *m-Nitrobenzoësäure* schmilzt bei 141°. Die *p-Nitrobenzoësäure* endlich wurde zu ihrer Reinigung in derselben Weise, wie die m-Säure, in das Baryumsalz übergeführt, dieses zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zersetzt. Die auf diese Weise ausgefällte Säure enthält immer noch Spuren des Baryumsalzes, von denen sie durch Lösen in Ammoniak und Zersetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure befreit wird. Die so gereinigte *p-Nitrobenzoësäure* ist immer etwas gelblich gefärbt,

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 247—258, 329—334, 335—345.

sie schmilzt bei 241°. Die Löslichkeit der drei so gereinigten Säuren in Wasser ist folgende: 100 g Wasser lösen von der *o-Nitrobenzoësäure* 0,625 g bei 15°, 0,744 g bei 25° und 1,141 g bei 35°, von der *m-Nitrobenzoësäure* 0,238 g bei 15°, 0,305 g bei 25° und 0,477 g bei 35° und von der *p-Nitrobenzoësäure* 0,0213 g bei 15°, 0,0235 bei 25° und 0,0419 g bei 35°. Die Löslichkeit der drei Säuren ist hiernach eine sehr verschiedene, und hält die m-Säure fast die Mitte zwischen den beiden anderen Säuren. Die Bestimmung der Löslichkeitsconstanten der drei Säuren von 25,0 bis 25,1° ergab, die Concentrationen in Gramm-Molekülen per Liter ausgedrückt, folgende Werthe: $C_{25} = 0,0423$ für die o-Säure; $C_{25} = 0,0192$ für die m-Säure und $C_{25} = 0,00176$ für die p-Säure. Im Weiteren wurde die Abnahme der Löslichkeit eines Gemisches von zweien dieser Säuren einmal nach dem Vorgang von Noyes und Abbot[1]) durch Rechnung bestimmt und dann auch auf experimentellem Wege festgestellt. Nach der Berechnung ergab sich für das Gemisch von o- und m-Säure eine totale Löslichkeitsabnahme von 0,002 282, für das Gemisch von o- und p-Säure eine solche von 0,000 648 und für das Gemisch von m- und p-Säure eine solche von 0,000 576, welche Zahlen die Gramm-Moleküle per Liter ausdrücken. Daraus folgt als Differenz des Titers von 50 ccm des Säuregemisches und der Summe der Titer der beiden Säuren für sich (beim Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge) im ersten Falle eine Abnahme von — 1,14 ccm, im zweiten Falle eine solche von — 0,32 ccm und im letzten Falle eine solche von — 0,29 ccm. Für diese Zahlen wurden auf experimentellem Wege die Zahlen: für o- und m-Säure = + 0,79 ccm, für o- + p-Säure = — 0,54 ccm, für m- + p-Säure = — 38 ccm und für o- + m- + p-Säure = 0,89 ccm gefunden. Bei der Vergleichung dieser durch Rechnung und auf experimentellem Wege gefundenen Zahlen ergiebt sich eine genügende Uebereinstimmung bei den Gemischen von o- + p- und von m- + p-Säure. Dagegen ergiebt sich für das Gemisch von o- + m-Säure auf experimentellem Wege eine Löslichkeitszunahme von 0,79, während durch Rechnung eine Abnahme von 1,14 gefunden wurde. Nach den Untersuchungen von Le Blanc und Noyes[2]) mufs diese Anomalie auf der Bildung einer Verbindung zwischen den beiden im Gemisch vorhandenen Körpern beruhen. Die Schwierigkeit der Trennung der o- und m-Nitrobenzoësäure durch Krystalli-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 127; JB. f. 1895, S. 375 f. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **6**, 385; JB. f. 1890, S. 242 ff.

sation aus Wasser findet hierin eine ganz natürliche Erklärung. Für die Löslichkeit der drei Säuren in Chloroform und Alkohol wurden folgende Zahlen gefunden: 100 g Chloroform lösen von der o-Nitrobenzoësäure bei 15° 1,06 g, bei 25° 1,13 g bei 35° 1,59 g, von der m-Nitrobenzoësäure bei 15° 3,45 g, bei 25° 4,7 g, bei 35° 6,31 g und von der p-Nitrobenzoësäure bei 15° 0,88 g, bei 25° 0,114 g, bei 35° 0,15 g. In 1 Liter absolutem Methylalkohol lösen sich bei 15° 2,25 g Ortho-, 2,83 g Meta- und 0,118 Para-Nitrobenzoësäure. Im Weiteren unterwarf Verfasser die Säuregemische den üblichen Trennungsmethoden, wie Fällung, Krystallisation u. s. w., um zu sehen, wie sich dieselben dabei verhielten. Bei der Fällung wurde derart verfahren, dafs die o- und m-, o- und p- und m- und p-Säure gemischt, die Gemische in der berechneten Menge Normal-Kalilauge gelöst, dann mit der berechneten Menge Normal-Salzsäure ausgefällt, das Gesammtvolumen auf 50 ccm gebracht und darin die Löslichkeit bestimmt wurde. Die hierbei erhaltenen Zahlen weichen beträchtlich von den bei den einfachen Säuregemischen erhaltenen Zahlen ab, so dafs anzunehmen ist, dafs durch die Fällung eine mehr oder weniger grofse Aenderung des festen Zustandes eingetreten ist. Bei dem Gemisch von o- + m-Säure macht sich diese Aenderung des festen Zustandes ganz besonders bemerkbar. Die mit den Säuregemischen angestellten Krystallisationsversuche ergaben, dafs die aus Wasser in schönen langen Nadeln krystallisirende o-Nitrobenzoësäure aus der kalt gesättigten Lösung von p-Nitrobenzoësäure in den gleichen schönen, aber aus einer kalt gesättigten Lösung von m-Nitrobenzoësäure nur in unregelmäfsigen Krystallen erhalten wird. In denselben unregelmäfsigen Krystallen erhält man auch die m-Nitrobenzoësäure, wenn man sie aus einer kalt gesättigten Lösung der o-Nitrobenzoësäure krystallisirt. Bei den in derselben Weise, wie bei den Fällungsversuchen, ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen ergaben die Gemische von o- + p- und von m- + p-Säure fast gleiche, das Gemisch von o- + m-Säure aber wieder davon sehr abweichende Zahlen, so dafs auch in diesem Falle der feste Zustand des Säuregemisches ein von dem einer einfachen Mischung der beiden Säuren sehr abweichendes Verhalten zeigt. Bei den Krystallisationsversuchen der Säuregemische aus Aether zeigte dasjenige von o- + m-Säure auch eine beträchtliche Zunahme der Löslichkeit. Mit dem Gemisch von o- + m-Säure angestellte Schmelzversuche lieferten keine brauchbaren Zahlen. Auch diese Versuche weisen alle darauf hin, dafs die Trennung der o- und m-Nitrobenzoësäure durch Fällung, Krystallisation u. s. w. besonders

schwierig ist. Im Weiteren theilt Verfasser ein von ihm angewendetes Verfahren zur Bestimmung der o-, m- und p-Nitrobenzoësäure in einem Gemische mit, welches sich auf die Bestimmung der Löslichkeit der Säuregemische gründet. Nach demselben verfährt man folgendermafsen: 1 bis 1,5 g von dem Säuregemisch werden genau abgewogen, in ein 50 ccm Wasser enthaltendes Kölbchen gebracht und durch dreistündiges Rotiren des Kölbchens in dem Apparate von Noyes und Abbot die Sättigung des Wassers erreicht. Von dieser gesättigten Lösung werden 25 ccm mit $^1/_{20}$-Normal-Barytlösung titrirt unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Der von der gesättigten Lösung abfiltrirte feste Rückstand wird nochmals mit 50 ccm Wasser extrahirt, 25 ccm der gesättigten Lösung wieder titrirt und mit diesen Operationen so lange fortgefahren, bis der Titer von zwei auf einander folgenden Lösungen der gleiche ist und mit demjenigen einer Säure im reinen Zustande übereinstimmt. Die Reinheit des schliefslich erhaltenen Rückstandes wird dann noch durch eine Schmelzpunktsbestimmung geprüft. Durch die auf einander folgenden Titrationen kennt man die Säuremenge, die jedes Mal in Lösung gegangen ist. Die Art des jedes Mal vorhandenen Säuregemisches ist aber auch durch die oben beschriebenen Löslichkeitsbestimmungen der einzelnen Säuren und ihrer Gemische bekannt. Die Genauigkeit des hier angegebenen Verfahrens wird durch den Umstand beeinträchtigt, dafs die Säuren sich in den Gemischen gegenseitig in ihrer Löslichkeit beeinflussen. Den Fall angenommen, dafs o- und m-Säure zusammen vorhanden sind, stimmt die Verminderung der Löslichkeit der Säuregemische aber mit der Theorie fast überein, und kann also durch Rechnung gefunden oder auch wegen ihrer Geringfügigkeit in dem Fall vernachlässigt werden, wo eine der beiden Säuren in dem Gemische nicht im Zustande der Sättigung vorhanden ist. Liegt aber ein Gemisch von o- und m-Säure vor, wo die Abweichung von der Theorie eine sehr beträchtliche ist, mufs diese Löslichkeitsänderung in Rechnung gezogen werden. Wie das zu geschehen hat, erläutert Verfasser durch verschiedene tabellarisch zusammengestellte Beispiele, bezüglich welcher auf die Originalabhandlung verwiesen werden mufs. *Wt.*

H. J. Taverne. Ueber die Trennung der o- und m-Nitrobenzoësäure [1]. — Während die *o- und m-Nitrobenzoësäure* gewöhnlich durch ihre Baryumsalze getrennt werden, welches Verfahren

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 100—101.

aber nicht immer ein zufriedenstellendes Resultat giebt, gründete Verfasser ein Verfahren zur Trennung der beiden Säuren auf die ölige Beschaffenheit des *o-Nitrobenzoësäure-Methyläthers*[1]) bei gewöhnlicher Temperatur und seine leichte Löslichkeit in Methylalkohol im Verhältnifs zu der des m-Nitrobenzoësäure-Methyläthers. Die Trennung eines Gemisches von o- und m-Nitrobenzoësäure-Methyläther gelingt in der Weise, dafs man dasselbe in möglichst wenig siedendem Methylalkohol löst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt der m-Nitrobenzoësäure-Methyläther aus, während fast reiner o-Nitrobenzoësäure-Methyläther in der Mutterlauge zurückbleibt. Zur Trennung eines Gemisches von *o-* und *m-Nitrobenzoësäure* verfährt man in der Weise, dafs man dasselbe durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in seine methylalkoholische Lösung esterificirt, wodurch nur die m-Säure vollständig, die o-Säure aber nur zum geringen Theile in den Methyläther übergeführt wird. Die Trennung der so erhaltenen o- und m-Nitrobenzoësäure-Methyläther erfolgt dann, wie oben angegeben, durch Krystallisation aus Methylalkohol. Durch Verseifung der beiden getrennten Ester mit Barytwasser erhält man dann leicht die entsprechenden Säuren. *Wt.*

H. J. Taverne. Ueber die Nitrirung des Benzoësäure-Methyläthers und den o-Nitrobenzoësäure-Methyläther[2]). — Verfasser fand, dafs die Nitrirung des Benzoësäure-Methyläthers in derselben Weise verläuft, wie die der Benzoësäure, dafs also die Methylgruppe ohne allen Einflufs auf die Reaction ist. Er erhielt nämlich beim Eintragen von Benzoësäure-Methyläther (1 Thl.) in durch Eiswasser abgekühlte Salpetersäure (5 Thle.) und sofortiges Eingiefsen der Lösung in Eiswasser ein Gemisch eines Esters mit einem öligen Körper. Das feste Nitrirungsproduct erwies sich als der bei 78 bis 78,5° schmelzende *m-Nitrobenzoësäure-Methyläther*, während das neben diesem in geringerer Menge entstehende ölige Nitrirungsproduct als der *o-Nitrobenzoësäure-Methyläther* erkannt wurde. Derselbe stellt eine ölige, stark lichtbrechende, unter 22 mm Druck bei 183° siedende, schwach gelblich gefärbte, in Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform und Benzol lösliche, in Petroläther unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2855 bei 20° dar, welche in einer Kältemischung erstarrt und sich schon bei —13° wieder verflüssigt. Man erhält ihn am besten aus dem Silbersalze der o-Nitrobenzoësäure durch Behandeln desselben mit Jodmethyl. *Wt.*

---

[1]) Vgl. das folgende Referat. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 96—100.

H. L. Wheeler und Bayard Barnes. Ueber das Silbersalz der 4-Nitro-2-aminobenzoësäure und sein Verhalten gegen Alkyl- uud Acylhaloide [1]). — Die Verfasser untersuchten das *Silbersalz der 4-Nitro-2-aminobenzoësäure*, um zu prüfen, ob dasselbe ebenso wie die Alkalisalze mit Alkylhaloiden in der Weise reagirt, dafs das Alkyl an den Stickstoff tritt, oder ob das Salz, wie andere Silbersalze von Amiden mit Alkylhaloiden, Sauerstoffester giebt. Die durch Oxydation von 4-Nitro-2-acettoluid mit Kaliumpermanganat dargestellte *4-Nitro-2-acetaminobenzoësäure*, $C_6H_3(\underset{[1]}{-COOH}, \underset{[2]}{-NHCOCH_3}, \underset{[4]}{-NO_2})$, krystallisirt in langen, gelben, bei 215° schmelzenden Nadeln. Das *Natriumsalz* ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und von hellgelber Farbe. Das *Silbersalz*, $C_9H_7N_2O_5Ag$, ist ein hellgelber, gelatinöser Niederschlag. Beide Salze geben beim Behandeln mit Jodäthyl den in hellgelben, bei 112° schmelzenden Tafeln erscheinenden *4-Nitro-2-acetaminobenzoësäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{12}N_2O_5$. Die bei der Verseifung desselben entstehende *4-Nitro-2-aminobenzoësäure*, $C_6H_3(\underset{[1]}{-COOH}, \underset{[2]}{-NH_2}, \underset{[4]}{-NO_2}) = C_7H_6N_2O_4$, bildet lange, hellrothe, unter Zersetzung bei 264° schmelzende Nadeln. Das *Ammoniumsalz*, $C_7H_9N_3O_4$, ist in Wasser leicht löslich. Das *Natriumsalz* ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und von hellrother Farbe. Das Silbersalz, $C_7H_5N_2O_4Ag$, ist ein gelber, gelatinöser Niederschlag und giebt beim Kochen in Aether mit Acetylchlorid *4-Nitro-2-acetaminobenzoësäure*, indem die Acetylgruppe sich an den Stickstoff und nicht an den Sauerstoff anlagert. Der bei der Esterificirung der 4-Nitro-2-aminobenzoësäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure entstehende *4-Nitro-2-aminobenzoësäure-Methyläther*, $C_8H_8N_2O_4$, bildet dunkel orangefarbene, bei 157° schmelzende, in Alkohol und Ligroin lösliche Nadeln. Der in derselben Weise dargestellte *4-Nitro-2-aminobenzoësäure-Aethyläther*, $C_9H_{10}N_2O_4$, krystallisirt in dunkelorangefarbenen, in Alkohol und Benzol löslichen Tafeln. Wird das Silbersalz der 4-Nitro-2-aminobenzoësäure aber mit Jodäthyl behandelt, so lagert sich die Aethylgruppe an den Stickstoff, und man erhält als Hauptproduct die in goldgelben, bei 223° schmelzenden Tafeln erscheinende *4-Nitro-2-äthylaminobenzoësäure*, $C_9H_{10}N_2O_4$. Daneben entsteht noch in geringerer Menge der lange, hellgelbe, bei 80° schmelzende Nadeln darstellende *4-Nitro-2-äthylaminobenzoësäure-Aethyläther*, welcher auch beim Kochen der 4-Nitro-2-äthylaminobenzoësäure mit

[1]) Amer. Chem. J. 20, 217—222.

Alkohol und Schwefelsäure gewonnen wird. Die beim Behandeln des Silbersalzes der o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) mit Acetylchlorid entstehende *Acetyl-o-aminobenzoësäure* bildet weifse, bei 185° schmelzende Prismen. Dafs das Silbersalz der 4-Nitro-2-aminobenzoësäure, in welchem das Silber an Sauerstoff gebunden ist, mit Jodäthyl einen Stickstoffäther bildet, zeigt, dafs man aus der Natur des Aethers keinen Schlufs auf die Structur des Salzes ziehen darf. Die Amino- und Acetaminosäuren addiren wegen ihres positiven Charakters primär Alkylhaloide an den Stickstoff und geben deshalb Stickstoffäther. Bei den Amidosäuren findet wegen des mehr negativen Charakters der Amidogruppe oder des ganzen Moleküls keine Addition von Alkylhaloid statt, sondern directer Ersatz des Metalles durch Alkyl. *Wt.*

Walter J. Elliot. Einwirkung von Chloroform und Alkalihydroxyden auf die Nitrobenzoësäuren [1]). — Im Anschlufs an seine frühere Untersuchung [2]) über die Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf m-Amidobenzoësäure studirte Verfasser das Verhalten dieser Agentien gegen die Nitrobenzoësäuren. Während in der m-Amidobenzoësäure die Amidogruppe hierbei nicht angegriffen wurde, wurden aus der m- und p-Nitrobenzoësäure Azoxysäuren erhalten, die o-Nitrobenzoësäure dagegen lieferte keine derartige Verbindung. Die beim sechsstündigen Kochen von m-Nitrobenzoësäure (10 g) mit Chloroform (30 g) in einer Lösung von Aetznatron (40 g) in Wasser (250 g) entstehende *m-Azoxybenzoësäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, erwies sich als identisch mit der zuerst von Griefs [3]) dargestellten Säure und wurde aus der alkoholischen Lösung in Gestalt eines nicht unter 300° schmelzenden, in Alkohol und Aether wenig, in Wasser nicht löslichen krystallinischen Pulvers erhalten. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_8N_2O_5Ag_2$ erscheint als ein hellgelber Niederschlag, das *Baryumsalz*, $C_{14}H_8N_2O_5Ba$, bildet in Wasser fast unlösliche, kleine Tafeln. Die in gleicher Weise aus der p-Nitrobenzoësäure gewonnene *p-Azoxybenzoësäure* ist ein hellgelbes, in allen Lösungsmitteln unlösliches, amorphes Pulver. Das *Silbersalz* wurde als hellgelber, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag und das *Baryumsalz* in kleinen, dunkelgelben, in Wasser unlöslichen Tafeln erhalten. Die o-Azoxybenzoësäure aus der o-Nitrobenzoësäure auf solche Weise darzustellen, gelang nicht. *Wt.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 145—148; Chem. News 77, 58. — [2]) JB. f. 1896, S. 1240. — [3]) Ann. Chem. 131, 92.

Michael Druck Sohon. Untersuchungen einiger Derivate des o-Sulfobenzoësäureanhydrids [1]). — Verfasser untersuchte Derivate des o-Sulfobenzoësäureanhydrids, um zu entscheiden, ob dasselbe ein dem Phtalsäureanhydrid ähnliches oder von ihm verschiedenes Verhalten zeigt. Er stellte das *o-Sulfobenzoësäureanhydrid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)O$, dar durch Erhitzen des fein gepulverten sauren Kaliumsalzes der o-Sulfobenzoësäure (25 g) mit Phosphorpentachlorid (22 g) unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid, welches dazu dient, die Reaction einzuleiten, und Extraction des geschmolzenen Productes mit völlig reinem Benzol. Aus der Benzollösung krystallisirt das Anhydrid in grofsen, farblosen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen von 10 bis 15 mm Länge, welche gewöhnlich aus der Basis und einem Prisma bestehen, öfters auch noch ein kleines Orthopinakoid zeigen. Das Anhydrid ist stark hygroskopisch, es löst sich in wasserfreiem Aether, Benzol und Chloroform und schmilzt in völlig reinem Zustande bei 129,5°. Es sublimirt schon unterhalb seines Schmelzpunktes und läfst sich auch destilliren. Alkohole wirken auf das Anhydrid unter Bildung der sauren Ester der o-Sulfobenzoësäure ein. Der so gewonnene *saure Methylester der o-Sulfobenzoësäure* [2]), $C_6H_4(-COOCH_3, -SO_2OH)$, krystallisirt in sehr leicht löslichen und zerfliefslichen Nadeln, das *Silbersalz*, $C_6H_4(COOCH_3, -SO_2OAg)$, desselben in Blättchen. Der *saure Aethyläther der o-Sulfobenzoësäure* verhält sich dem Methylester analog. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -SO_2OK)$, desselben bildet sehr leicht lösliche Blättchen, das *Silbersalz*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -SO_2OAg)$, zerfliefsliche Nadeln. Die Darstellung der Sulfonphtaleïne aus dem o-Sulfobenzoësäureanhydrid und Phenolen geschah stets in der Weise, dafs das Anhydrid mit etwas mehr als dem doppelten Aequivalentgewicht an Phenol in einer Reibschale gemischt, das Gemisch im Luftbade 24 Stunden unter häufigem Umrühren auf 130 bis 135° erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser ausgekocht wurde. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren dann die Sulfophtaleïne aus. Dieselben sind intensiv gefärbte Körper, die sich in Wasser leichter lösen wie die correspondirenden Phtalsäurederivate und auch in Alkohol löslich sind, aus welcher Lösung sie durch Aether ausgefällt werden. Eine Bildung von Benzoylbenzolsulfosäuren wurde dabei nicht beobachtet. Das auf solche Weise dargestellte *Phenolsulfon-*

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 257—278. — [2]) Siehe Remsen und Dohme, Amer. Chem. J. 11, 332; JB. f. 1889, S. 1875 ff.

phtaleïn, $C(-C_6H_4OH, -C_6H_4OH, C_6H_4SO_2, -O)$, stellt ein in Wasser und Alkohol etwas lösliches, hellrothes Pulver dar. Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung als gelblich rothes, krystallinisches Pulver aus. Aus Eisessig krystallisirt es in strahlenförmig angeordneten Nadeln, welche im auffallenden Lichte blaugrün, im durchfallenden Lichte tief roth erscheinen. Beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub geht es in *Phenolsulfonphtalin* über, welches in kleinen, körnigen Krystallen erhalten wird, die wahrscheinlich die Leukobase, die Dihydroxytriphenylmethansulfosäure, darstellen. Durch Behandeln des Sulfonphtaleïns in Eisessiglösung mit Brom im Ueberschufs erhält man *Dibromphenolsulfonphtaleïn*, $C_{19}H_{12}Br_2SO_4$, in Gestalt eines körnigen, purpurfarbenen, krystallinischen Pulvers, welches sich in Alkalien mit blaurother, in Säuren mit gelber Farbe löst und einen sehr empfindlichen Indicator darstellt. Beim zweistündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 230 bis 240° wird das Phenolsulfonphtaleïn zersetzt, beim Schmelzen desselben mit Aetzkali entsteht p-Dihydroxybenzophenon. Das *o-Kresolsulfonphtaleïn*, $C(-C_6H_3-CH_3-OH, -C_6H_3-CH_3-OH, -C_6H_4SO_2, -O)$, verhält sich der Phenolverbindung analog, nur ist es in Wasser etwas schwerer löslich. Das *Dibrom-o-kresolsulfonphtaleïn*, $C_{21}H_{16}Br_2SO_5$, gleicht im Aussehen und seinen Eigenschaften der Phenolverbindnng vollständig. Das *p-Kresolsulfonphtaleïn* wurde nicht in reinem Zustande erhalten. Das *Resorcinolphenolphtaleïn*,

$$C(-C_6H_3-OH, -C_6H_3-OH, -C_6H_4SO_2, -O) \quad (\text{die beiden } C_6H_3 \text{ durch } O \text{ verbunden})$$

bildet sich leichter und schon bei niedrigerer Temperatur wie die Phenolverbindung. Es stellt ein hell röthlichgelbes, in alkalischer Lösung stark fluorescirendes Pulver dar. Das *Orcinolsulfonphtaleïn* ist schon von Gilpin[1]) beschrieben. Das *Hydrochinonsulfonphtaleïn* ist dunkelbraun gefärbt. Das *Pyrogallolsulfonphtaleïn* (Sulfongalleïn), $C_{19}H_{10}O_8S$, erscheint als bläulich braunes Pulver. Das *m-Amidosulfonphtaleïn*, $C_{19}H_{14}N_2O_4S$, wurde als röthlich braunes, in Alkalien lösliches Pulver und das isomere *p-Amidophenolsulfonphtaleïn* nur in unreinem Zustande erhalten. Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung des o-Sulfobenzoësäureanhydrids in wasserfreiem Aether erhält man *benzamidosulfosaures Ammonium*, $C_6H_4(-CONH_2, -SO_2ONH_4)$, welches, aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, bei 256 bis 257° schmilzt und in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich

[1]) Amer. Chem. J. 16, 528; JB. f. 1894, S. 1481.

ist. Das aus dem Ammoniumsalze dargestellte *benzamidosulfosaure Baryum*, $[C_6H_4(-CONH_2, -SO_2O)]_2Ba.5H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, sehr leicht löslichen Nadeln. Das *benzamidosulfosaure Kalium*, $C_6H_4(-CONH_2, -SO_2OK).H_2O$, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die Einwirkung der aromatischen Amide auf die o-Sulfobenzoësäure wurde in Lösung von wasserfreiem Aether oder Benzol vorgenommen. Das bei der Einwirkung von Anilin auf das o-Sulfobenzoësäureanhydrid entstehende *Benzanilidosulfonsaure Anilin*, $C_6H_4(-CONHC_6H_5, -SO_2ONH_3C_6H_5)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strahlenförmig angeordneten, in Wasser und Alkohol äufserst leicht, in Benzol und Aether nicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(-CONHC_6H_5, -SO_2O)]_2Ba.5H_2O$, bildet feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, das *Ammoniumsalz*, $C_6H_4(-CONHC_6H_5, -SO_2ONH_4).H_2O$, seideglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(-CONHC_6H_5, -SO_2OK).H_2O$, feine, seideglänzende Krystalle und das *Cadmiumsalz* ein krystallinisches Pulver. Das *Natrium-*, *Kupfer-* und *Bleisalz* wurden nur als harte, glasige Massen erhalten. Das *Silbersalz* ist sehr leicht zersetzlich. Die aus dem Bleisalze gewonnene *freie Säure* stellt einen dicken Syrup dar. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz entstand unter einfacher Wasserabspaltung aus demselben das *Anil*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_5$, welches aus Aether in flachen, bei 190 bis 191° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das in analoger Weise, wie die Benzanilidoverbindung, dargestellte *Benz-p-toluido-o-sulfonsaure p-Toluidin*, $C_6H_4(-CONHC_7H_7, -SO_2ONH_3C_7H_7)$, krystallisirt erst nach wochenlangem Stehen in kurzen, zugespitzten Nadeln. Das *Baryumsalz*, welches sich als ein basisches Salz erwies, bildet Wärzchen. Die beiden *Kaliumsalze*, $C_6H_4(-CONKC_7N_7, -SO_2OK).H_2O$ und $C_6H_4(-CONHC_7H_7, -SO_2OK).H_2O$, krystallisiren in Büscheln und wurden durch fractionirte Fällung ihrer alkoholischen Lösung mit Aether getrennt. Die *freie Säure* krystallisirt nicht. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz wurde das von Remsen und Coates[1]) beschriebene *p-Tolil* erhalten. Das *Benz-o-toluido-o-sulfonsaure o-Toluidin*, $C_6H_4(-CONHC_7H_7, -SO_2ONH_3C_7H_7)$, krystallisirt leichter wie die p-Verbindung und bildet Nadeln. Das *Baryumsalz* erscheint in Wärzchen. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(-CONHC_7H_7, -SO_2OK)$, bildet glänzende,

---

[1]) Amer. Chem. J. **17**, 311; JB. f. 1895, S. 1757 ff.

weifse, zugespitzte Nadeln. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz entstand das von Remsen und Coates (l. c.) beschriebene *o-Tolil.* Bei der Einwirkung von Säureamiden (Benzamid, Acetamid) auf das o-Sulfobenzoësäureanhydrid entstand nur o-Sulfobenzoësäure, und bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anhydrid wurden beide Chloride der o-Sulfobenzoësäure erhalten, wobei sich ergab, dafs die Bildung des asymmetrischen Chlorides durch hohe Temperatur, längere Einwirkung und Anwendung von einem Ueberschufs an Phosphorpentachlorid begünstigt wurde. *Wt.*

M. D. Sohon. Einwirkung des o-Sulfobenzoësäureanhydrids auf Dimethyl- und Diäthylanilin[1]). — Während o-Sulfobenzoësäure weder direct noch in Benzollösung auf Dimethylanilin einwirkt, tritt eine heftige Reaction ein, wenn man das Gemisch beider (2 Mol. Dimethylanilin auf 1 Mol. Anhydrid) unter Zusatz von Phosphoroxychlorid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht und die hierbei sich ausscheidende schwarze, theerige Masse so lange mit Wasser gewaschen, bis sie fest wird. Das so gewonnene *Dimethylanilinsulfonphtaleïn*, $C[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4SO_2, -O]$, bildet eine blauschwarze, spröde Masse, welche als feines Pulver hellblau erscheint. Es ist mit hellblauer Farbe in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser und Alkohol leichter, in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform nicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt es auf Zusatz von Aether aus. Seine wässerige Lösung färbt Seide und Wolle hellblau. In verdünnten Säuren löst es sich mit grüner Farbe, welche bei einem Ueberschufs von Säure in gelb umschlägt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° im geschlossenen Rohre wird es zersetzt. Phosphorpentachlorid und ebenso Reductionsmittel wirken auf dasselbe nicht ein. Ein Ueberschufs von Alkali färbt die saure oder neutrale Lösung des Sulfonphtaleïns gelbroth. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verkohlt es. Das in analoger Weise dargestellte *Diäthylanilinsulfonphtaleïn*, $(C[-C_6H_4N(C_2H_5)_2, -C_6H_4N(C_2H_5)_2, -C_6H_4SO_2, -O]$, verhält sich in seinen Eigenschaften der Dimethylanilinverbindung ganz gleich. *Wt.*

R. List und M. Stein. Ueber die isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure, ein interessanter Fall von Tautomerie[2]). — Die Verfasser fanden, dafs das bei der Einwirkung von Phosphor-

[1]) Amer. Chem. J. 20, 127—129. — [2]) Ber. 31, 1648—1672.

pentachlorid (2 Mol.) auf saures o-sulfobenzoësaures Kalium (1 Mol.) neben Phosphoroxychlorid, Chlorkalium und Salzsäure entstehende *o-Sulfobenzoësäuredichlorid*, welches ein schweres, weingelbes, in starker Kältemischung allmählich fest werdendes, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmelzendes Oel vom spec. Gew. 1,537 bei 15° darstellt, beim Behandeln mit Ammoniak in ein Gemisch von Benzoësäuresulfinidammonium und o-cyanbenzolsulfosaurem Ammonium übergeht, woraus sie schlossen, dafs das ölige o-Sulfobenzoësäuredichlorid ein Gemisch von zwei isomeren Chloriden bildet. In der That gelang es ihnen auch, dasselbe in ein bei 79° und ein bei 40° schmelzendes Chlorid zu trennen, die beide auch schon von Remsen[1]), das erstere aber nur im völlig reinen Zustande, erhalten worden sind. Es zeigte sich, dafs in diesen beiden physikalisch durchaus verschiedenen Chloriden ein hochinteressantes Beispiel tautomerer Verbindungen vorliegt, indem jedes einzelne Chlorid bald im Sinne der symmetrischen Structur, $C_6H_4(-COCl, -SO_2Cl)$, bald im Sinne der unsymmetrischen Structur, $C_6H_4(-CCl_2O, -SO_2)$, reagirt. In einem Punkte unterscheiden sich beide scharf in ihrer Reactionsfähigkeit. Das bei 79° schmelzende Chlorid zeigt in seinem Verhalten zu anderen Reagentien eine gewisse Reactionsträgheit, das bei 40° schmelzende Chlorid reagirt dagegen aufserordentlich lebhaft mit anderen Agentien. Die Verfasser bezeichnen die beiden Chloride deshalb nicht als symmetrisches und unsymmetrisches, sondern das bei 79° schmelzende Chlorid als „*stabiles*" und das bei 40° schmelzende als „*labiles*" Chlorid. Beide Chloride direct in einander überzuführen, gelang bisher nicht. Das bei 79° schmelzende *stabile o-Sulfobenzoësäuredichlorid* läfst sich aus dem Rohchlorid durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak, welches das labile Chlorid rasch (unter Bildung von o-cyanbenzolsulfosaurem Ammonium) zersetzt, rein darstellen. Dasselbe ist in Aether und Chloroform sehr leicht, in heifsem Petroläther schwer löslich und krystallisirt aus diesem beim raschen Erkalten in Nadeln, beim langsamen Verdunsten in gröfseren, tafelförmigen Krystallen, welche an der Luft allmählich verwittern und unter Salzsäureabgabe in o-Sulfobenzoësäure übergehen. Das bei 40° schmelzende *labile o-Sulfobenzoësäuredichlorid* läfst sich aus dem Rohchlorid durch Destillation unter vermindertem Druck (20 bis 30 mm) isoliren, wobei es unzersetzt überdestillirt, während das stabile Chlorid gleichzeitig in schweflige Säure und o-Chlor-

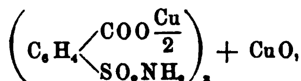
[1]) Amer. Chem. J. 17, 308; 18, 790; JB. f. 1895, S. 1756 ff.; f. 1896, S. 1242 ff.

benzoylchlorid zerfällt. Auch beim mehrstündigen Erhitzen von neutralem o-sulfobenzoësaurem Kalium mit Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohre auf 130° erhält man nur das labile Chlorid. Dagegen entstehen beim Erhitzen von o-Sulfobenzoësäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid beide Chloride. Das anfangs ein schwach gelb gefärbtes Oel darstellende labile Chlorid erstarrt in einer Kältemischung zu prachtvollen Krystallen von tafelartigem Habitus. Nach Messungen von Zirngiebl krystallisirt das stabile Chlorid monoklin, das labile rhombisch, und zeigen die Krystallformen beider Chloride sowohl in mathematischer, als auch in optischer Beziehung große Aehnlichkeit. Mit Wasser zersetzen sich beide Chloride in Salzsäure und o-Sulfobenzoësäure, und zwar das labile viel schneller als das stabile. Mit Ammoniak liefert das stabile Chlorid langsam Benzoësäuresulfinid, das labile hauptsächlich o-Cyanbenzolsulfonsäure neben geringen Mengen von Benzoësäuresulfinid. Anilin wirkt auf beide Chloride im gleichen Sinne ein, man erhält drei Producte: 1. das aus Alkohol in Nadeln sich abscheidende, bei 195° schmelzende, in Alkohol, Aether und wässerigen Aetzalkalien leicht, in Wasser nicht lösliche *symmetrische Anilid*, $C_6H_4(-CONHC_6H_5, -SO_2NHC_6H_5)$; 2. den aus Alkohol und Aether in Nadeln krystallisirenden, bei 189 bis 190° schmelzenden, in kochendem Wasser und wässerigen Alkalien vollkommen unlöslichen *Phenyläther des Benzoësäuresulfinids*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_5$, und 3. das aus Alkohol und Aether in prismatischen Krystallen sich abscheidende, unter Zersetzung zwischen 270 und 280° schmelzende, in wässerigen Alkalien und siedendem Wasser lösliche *unsymmetrische Anilid*, $C_6H_4[-\overline{SO_2, -C(NHC_6H_5)_2O}]$. Beim Behandeln mit Alkohol geben beide Chloride die *Aethylsulfobenzoësäure*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -SO_2OH)$, aus dem labilen Chlorid entsteht primär das Chlorid dieser Säure, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -SO_2Cl)$. Das *Natriumsalz der o-Aethylsulfobenzoësäure*, $C_9H_9SO_5Na$, fällt auf Zusatz von Aether zu seiner alkoholischen Lösung in seideglänzenden, bei 206 bis 207° schmelzenden Nädelchen aus, aus Wasser krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser. Beim Behandeln ferner mit Phenol liefern beide Chloride auch wieder die gleichen Producte, nämlich 1. das aus Eisessig in farblosen, großen, bei 103 bis 104° schmelzenden, prismatischen, unsymmetrischen Formen krystallisirende *o-Phenylestersulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_4(-COOC_6H_5, -SO_2Cl)$, und 2. den Nädelchen und Blättchen darstellenden *Diphenylsulfobenzoësäureester*, $C_6H_4(-COOC_6H_5, -SO_2OC_6H_5)$, welche beide am besten durch Krystallisation aus Eis-

essig getrennt werden. Bei der Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid liefert sowohl das stabile, als auch das labile Chlorid nur ein Condensationsproduct, und zwar das symmetrische, $C_6H_4(-COC_6H_5, -SO_2C_6H_5)$, welches bei 183 bis 184° schmelzende Blättchen bildet. In einigen Fällen gelang es aber auch, aus dem Rohchlorid, sowie aus dem labilen Chlorid neben diesem auch geringe Mengen des isomeren, unsymmetrischen Condensationsproductes, $C_6H_4[-SO_2, -C(C_6H_5)_2O]$, zu isoliren, welches aus Eisessig in prismatischen, bei 162° schmelzenden Täfelchen krystallisirt und in Benzol, Aether, Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich ist als das symmetrische Condensationsproduct. Schliefslich wurden beide Chloride noch in ätherischer Lösung der Reduction mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure unter starker Eiskühlung unterworfen und dabei aus dem stabilen Chlorid ausschliefslich *Sulfobenzid*, $C_6H_4[-SO_2, -CH_2-O]$, aus dem labilen Chlorid aber ausschliefslich *Thiosalicylsäure*, $C_6H_4(-SH, -COOH)$, erhalten. Das *Sulfobenzid*, $C_6H_4(-SO_2, -CH_2-O)$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in spiefsförmigen, bei 112 bis 113° schmelzenden Blättchen, aus heifsem Wasser in Nadeln und ist in Alkohol, Aether und Eisessig in der Wärme leicht, in der Kälte schwer, in kaltem Wasser nicht löslich. Durch Erhitzen mit Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien und ebenso auch durch längeres Kochen mit Wasser wird es zu der *Oxymethylbenzolsulfonsäure*, $C_6H_4(-CH_2OH, -SO_2OH)$, verseift, welche selbst nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und deren Salze alle sehr leicht löslich sind. Das *Kaliumsalz*, $C_7H_7SO_4K$, krystallisirt in grofsen, krystallwasserfreien Tafeln, das *Baryumsalz*, $(C_7H_7SO_4)_2Ba.H_2O$, in seideglänzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln, das *Kupfersalz*, $(C_7H_7SO_4)_2Cu.2H_2O$, in hellblauen, rosettenförmig gruppirten, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nädelchen, das *Silbersalz*, $C_7H_7SO_4Ag$, in krystallwasserfreien Nädelchen. Durch Kaliumpermanganat wird das Sulfobenzid zu saurem orthosulfobenzoësaurem Kalium oxydirt. Die bei der Reduction des labilen Chlorids in fast theoretischer Ausbeute sich bildende *Thiosalicylsäure*, $C_7H_6SO_2$, krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in schwefelgelben, verzwillingten Täfelchen oder auch in Nadeln, ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser wenig löslich und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, indem sie bei 158° zu erweichen beginnt und bei 163 bis 164° schmilzt. Sie wird schon durch den Sauerstoff der Luft zu *Dithiosalicylsäure*, $S_2(C_6H_4COOH)_2$,

oxydirt, welche sich aus heifser alkoholischer Lösung in stark diamantglänzenden Kryställchen abscheidet. Das *Ammoniumsalz*, $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 . 2H_2O$, bildet flächenreiche, unsymmetrische, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Krystalle. Das beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid entstehende *Chlorid*, $C_{14}H_8S_2O_2Cl_2$, krystallisirt aus Benzol in grofsen, bei 153 bis 154° schmelzenden Prismen und liefert beim Kochen mit Methyl- und Aethylalkohol den Methyl- und Aethyläther der Säure, welche beide in Wasser unlöslich sind und aus Alkohol in Nädelchen krystallisiren. Der *Dithiosalicylsäuremethyläther* schmilzt bei 130,5° und der *Dithiosalicylsäureäthyläther*, $C_{18}H_{18}S_2O_4$, bei 119 bis 120°. Nach dem D. R.-P. Nr. 80713 läfst sich das Dithiosalicylsäurechlorid durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat leicht in das *Amid* überführen, welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoësäuresulfinid giebt. *Wt.*

Stafsfurter chemische Fabrik vorm. Vorster u. Grüneberg, Actiengesellschaft, und R. Barge in Stafsfurt. Verfahren zur Trennung von Benzoësäuresulfinid von p-Benzoësulfaminsäure. [D. R.-P. Nr. 96106] [1]). — Die p-Benzoësulfaminsäure besitzt zu Kupfer eine gröfsere Verwandtschaft als die o-Anhydrosulfaminbenzoësäure *(Benzoësäuresulfinid)*. Fällt man eine neutrale Lösung des Gemenges beider Körper (oder besser eine mit etwas Aetznatron versetzte Lösung) mit einer der p-Säure äquivalenten Menge eines Kupfersalzes, so fällt das Kupferoxydsalz der gesammten p-Säure nebst etwas o-Säure als basisches Kupfersalz,



$$\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup COO\frac{Cu}{2}\\ \diagdown SO_2NH_2\end{matrix}\right)_2 + CuO,$$

aus, während die o-Säure in Lösung bleibt und mit Mineralsäure ausgeschieden werden kann. Man kann auch die genannten Säuren als Kupfersalze fällen und diese dann mit einer der o-Verbindung äquivalenten Menge Aetzalkali- oder Alkalicarbonatlösung zerlegen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Saccharin. [D. R.-P. Nr. 96125] [2]). — Ein o-Sulfobenzoësäureester (Aethylester) wird durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in das entsprechende Sulfochlorid übergeführt, welches durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak in den *o-Sulfaminbenzoësäureester* oder, bei Ueberschufs von Ammoniak, direct in *Saccharin* übergeht. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 19, 210. — [2]) Daselbst, S. 210.

Alex. Herzfeld und Fritz Wolf. Ueber die Bestimmung der künstlichen Süfsstoffe in Nahrungsmitteln [1]). — Die Verfasser haben eine gröfsere Anzahl von Lebensmitteln auf ihren Gehalt an *Saccharin* und *Dulcin* untersucht. Zum Nachweise des *Saccharins* dienen folgende Methoden: Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure mit Aether ausgeschüttelt, feste Körper, wie Backwaaren, nach vorheriger Entfettung mit Chloroform mit Alkohol extrahirt. Der Aether- bezw. Alkoholrückstand schmeckt charakteristisch süfs, falls der süfse Geschmack nicht durch die Gegenwart von Bitterstoffen verdeckt wird, in welchem Falle diese durch Kupfersulfat gefällt werden. Die schärfste Reaction auf Saccharin ist die von Börnstein: Beim Erhitzen des Aetherrückstandes mit der anderthalbfachen Menge Resorcin und zwei bis drei Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine rothbraune, nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Natronlauge eine stark grüne Fluorescenz zeigende Flüssigkeit. Mit dieser Reaction lassen sich noch 0,0019 g Saccharin nachweisen, sie ist aber in vielen Fällen, so bei der Untersuchung von Bieren, trügerisch, da die Harze des Bieres ebenfalls eine, wenn auch schwache, Fluorescenz erzeugen. Bei der Salicylsäurereaction zum Nachweise des Saccharins wird der Aetherrückstand zwei bis drei Minuten mit Aetzkalk geschmolzen, die angesäuerte Schmelze mit Chloroform neutralisirt und der Chloroformrückstand mit Eisenchlorid auf die Gegenwart von Salicylsäure geprüft. Das Bier mufs aber vorher auf die Gegenwart von Salicylsäure geprüft, und, wenn solche vorhanden, dieselbe mit Bromwasser als Bromsalicylsäure entfernt werden. Die Schwefelsäurereaction zum Nachweise von Saccharin beruht auf dem Nachweis des Schwefels im Aetherrückstande vermittelst der Kalischmelze, aber auch sie ist nicht sicher, da aufser dem Saccharin im Biere noch andere schwefelhaltige, in Aether lösliche Substanzen vorhanden sind. Zum Nachweis des *Dulcins*, des Paraphenetolcarbamids, ist allein die Reaction von Jorissen brauchbar. Bei dieser werden 5 ccm der wässerigen Lösung des Chloroformauszuges mit zwei bis vier Tropfen einer möglichst neutralen Mercurinitratlösung fünf bis zehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die hierbei auftretende Violettfärbung ist durch Zusatz von Bleisuperoxyd oder Mennige zu verstärken. Für den Nachweis von Saccharin in Bier ist die Börnstein'sche Re-

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 558—575; Ref. Chem. Centr. 69, II, 395—396.

action, wie schon oben bemerkt, ungeeignet. Bei der Salicylsäurereaction wurden anfangs negative Resultate auch dann erhalten, wenn dem Biere Saccharin zugesetzt war, und erst dann positive, wenn nach Schmidt eine halbe Stunde auf 350° erhitzt wurde. Da aber auch nicht süfs schmeckende Aetherextracte bei der Kalischmelze Salicylsäure lieferten, so ist auch diese Reaction bei Bieren nicht einwurfsfrei. Am sichersten erwies sich folgendes Verfahren zum Nachweis von *Saccharin* und *Dulcin* im Bier: Der Aetherrückstand wird auf einem Asbestpfropfen bei 100° eingetrocknet und darauf in einem mit Wasserstoff gefüllten und dann ausgepumpten Glasrohre unter 720 mm Vacuum erhitzt, wobei eine braune, dicke, theilweise krystallinische Masse überdestillirt. In dieser werden die Süfsstoffe dann nach den angeführten Reactionen nachgewiesen. Nach dieser Methode wurde Dulcin in keinem Nahrungsmittel oder Getränke des Handels aufgefunden. Von 180 untersuchten Bierproben erwiesen sich 60 als saccharinhaltig. Dieselben waren alle obergährig, während 73 untersuchte untergährige Biere alle saccharinfrei waren. Namentlich werden die sogenannten Ammenbiere viel mit Saccharin verfälscht; von 101 untersuchten Proben waren 60 saccharinhaltig. *Wt.*

Br. Pawlewski. Ueber Fluorescenz der Anthranilsäure[1]). — Während es schon länger bekannt ist[2]), dafs die wässerige Lösung der *Anthranilsäure* schwach blau fluorescirt, fand Verfasser, dafs diese Säure in Lösungen von Alkoholen, Fettsäuren, Ketonen und Estern starke, blaue Fluorescenz zeigt, welche um so deutlicher hervortritt, je complicirter das angewendete Lösungsmittel ist. In anderen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Chloroform, Brombenzol, Epichlorhydrin, Aethylcarbonat, Monochloräthylacetat, Anisol u. s. w. zeigt die Anthranilsäure eine starke, schön violette Fluorescenz. Ihre Fluorescenz in einer wässerigen Formaldehydlösung ist stark dunkelblau. Die prachtvollste Fluorescenz zeigt sich bei der Lösung der Anthranilsäure in Oenanthol, Oleïnsäure und Glycerin. Dagegen zeigen ihre Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chlorpikrin, Ameisensäure, Anilin und Phenylsenföl keine Fluorescenz. Zusatz von Natrium- oder Kaliumhydroxyd zu der Lösung der Anthranilsäure hebt die Fluorescenz sofort auf. *Wt.*

W. Landsberger. Einige Abkömmlinge des o-Tolunitrils[3]). — Verfasser erhielt das *4-Nitro-o-tolunitril*, $C_6H_3(-CH_{3[1]}, -CN_{[2]}, -NO_{2[4]})$, durch Behandeln von o-Tolunitril (6 g) mit entrötheter,

[1]) Ber. 31, 1693. — [2]) Lehrb. der organ. Chemie von Kolbe-Meyer, 1884, II, 663. — [3]) Ber. 31, 2880—2889.

rauchender, in einer Kältemischung abgekühlter Salpetersäure (30 ccm) und Eintragen des Reactionsproductes in zerstofsenes Eis in Nadeln, welche bei 105° schmelzen, aber schon bei 100° zu langen, feinen Nadeln sublimiren und sich leicht in Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol und heifsem Alkohol, schwerer in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heifsem Wasser, sehr schwer in Petroläther lösen. Durch Lösen in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure wird es in das *4-Nitro-o-toluylsäureamid*, $C_6H_3(-CH_{3[1]}, -CONH_{2[2]}, -NO_{2[4]})$, übergeführt, welches feine, weifse, glänzende, bei 173° schmelzende, in Aceton, heifsem Essigäther, Alkohol, Wasser und Eisessig leicht, in Aether und Ligroin sehr schwer lösliche Nadeln bildet und durch rauchende Salzsäure bei 100° zu der bei 179° schmelzenden *4-Nitro-o-toluylsäure* verseift wird. Das bei der Reduction des 4-Nitro-o-tolunitrils (6 g) in absolut alkoholischer Lösung mit granulirtem Zinn (10 g) und rauchender Salzsäure entstehende *4-Amino-o-tolunitril*, $C_6H_3(-CH_{3[1]}, -CN_{[2]}, -NH_{2[4]})$, krystallisirt aus Petroläther in weifsen, filzigen, bei 88° schmelzenden, an der Luft sich gelb färbenden, in Petroläther sehr schwer, in heifsem Wasser schwer, in den sonstigen Solventien leicht löslichen Nadeln. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_8N_2.HCl$, bildet glänzende, gelblich weifse, bei etwa 220° schmelzende Nadeln, das *Pikrat*, $C_8H_8N_2.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, citronengelbe, concentrisch gruppirte, zwischen 177 und 179° schmelzende Nädelchen, und das *Platindoppelsalz*, $2(C_8H_8N_2.HCl).PtCl_4$, braungelbe, oberhalb 240° sich, ohne zu schmelzen, zersetzende Krystalle. — Im Weiteren versuchte Verfasser den bis jetzt noch nicht dargestellten o-Cyanbenzaldehyd aus dem o-Cyanbenzylanilin zu gewinnen. Das zu dem Ende durch Eintragen von o-Cyanbenzylchlorid (6 g) in auf etwa 90° erhitztes Anilin (etwa 14 ccm) und etwa einstündiges Erhitzen der Masse auf diese Temperatur von etwa 90° dargestellte *o-Cyanbenzylanilin*, $(CN)C_6H_4-CH_2-NH-C_6H_5$, erscheint als eine weifse, in Wasser nicht, in Aether schwer, in heifsem Benzol, Aceton und Alkohol leicht lösliche, zwischen 124 und 126° schmelzende Masse. Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{12}N_2.HCl$, stellt einen weifsen, amorphen, bei 238° sich zersetzenden Niederschlag, das *Pikrat*, $C_{14}H_{12}N_2.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, schwer lösliche, gelbe, bei 186° schmelzende Nädelchen und das *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, orangefarbene, wetzsteinförmige, bei etwa 223° sich zersetzende Krystalle dar. Den o-Cyanbenzaldehyd aus dem o-Cyanbenzylanilin zu erhalten, gelang auf keine Weise. Schliefslich untersuchte Verfasser noch die Einwirkung von o-Cyanbenzylchlorid auf Natriummethylacetessigester und Natrium-

äthylacetessigester, um auf diesem Wege zu β-Alkylhydrindonen zu gelangen. Der durch langes und andauerndes Kochen einer zuerst mit Methylacetessigester (4,8 g) und darnach mit einer Lösung von o-Cyanbenzylchlorid (5 g) in absolutem Alkohol (20 ccm) versetzten, zweifach normalen, alkoholischen Natriumlösung dargestellte *o-Cyan-α-methylhydrozimmtsäure-Aethyläther*, $(CN)C_6H_4-CH_2-CH(CH_3)COOC_2H_5$, bildet ein bei etwa 270° siedendes Oel und ist zum Unterschiede von dem Cyanbenzylessigester in concentrirter Salzsäure nicht merklich löslich. Während der o-Cyanbenzylessigester beim Behandeln mit Salzsäure in Hydrindon übergeht, wirkt Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf den o-Cyan-α-methylhydrozimmtsäureester nicht ein. Wird derselbe aber zwei Stunden mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so wird er zu der *o-Cyan-α-methylhydrozimmtsäure*, $(CN)C_6H_4-CH_2-CH(CH_3)COOH$, verseift, welche aus Wasser in weifsen, bei 99° schmelzenden, in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Essigäther leicht, in Ligroin und Wasser in der Wärme leicht, in der Kälte schwer, in Schwefelkohlenstoff kaum löslichen Nadeln krystallisirt. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}NO_2Ag$, bildet weifse, zu Sternchen vereinigte, gegen 190° sich zersetzende Nädelchen. Durch zweistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure (10 ccm) im geschlossenen Rohre auf 160° wird die o-Cyan-α-methylhydrozimmtsäure (2 g) in die weifse, bei 142° schmelzende und in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Petroläther leicht lösliche Prismen darstellende *α-Methylhydrozimmt-o-carbonsäure*, $(COOH)C_6H_4-CH_2-CH(CH_3)COOH$, umgewandelt, deren *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$, mikroskopische, gegen 240° sich zersetzende Nadeln bildet. Beim Erhitzen der α-Methylhydrozimmt-o-carbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure wurde ebenfalls keine Spur einer hydrindonartigen Verbindung erhalten. Der durch 48 stündiges Kochen einer zweifach normalen, alkoholischen Natriumlösung (17 ccm) mit Aethylacetessigester (5,3 g) und einer Lösung von o-Cyanbenzylchlorid (5 g) in absolutem Alkohol (20 ccm) gewonnene *o-Cyan-α-äthylhydrozimmtsäure-Aethyläther* wurde nur in nicht völlig reinem Zustande erhalten und deshalb durch zweistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° zu der *o-Cyan-α-äthylhydrozimmtsäure*, $(CN)C_6H_4-CH_2-CH(C_2H_5)COOH$, verseift, welche aus Wasser in glänzenden, bei 67 bis 68° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ihr *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}NO_2Ag$, wurde nur als krystallinischer, bei 180° schmelzender Niederschlag erhalten. Die beim Erhitzen der o-Cyan-α-äthylhydrozimmtsäure

mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 160° entstehende *α-Aethylhydrozimmt-o-carbonsäure*, $(COOH)C_6H_4-CH_2-CH(C_2H_5)COOH$, krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, weifsen, glänzenden, bei 140 bis 141,5° schmelzenden Nadeln. *Wt.*

Alfred Einhorn. Ueber die Reduction der Benzylamincarbonsäuren. [Erste Abhandlung][1]). — Im Verfolge seiner Untersuchungen[2]) über die Reduction der Benzylamincarbonsäuren berichtete Verfasser über die bei der Reduction der *o-Diäthylbenzylamincarbonsäure* entstehenden Producte. Das als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der o-Diäthylbenzylamincarbonsäure dienende, schon von Gabriel und Otto[3]) dargestellte o-Chlormethylbenzamid (1 Mol.) wird durch Behandeln mit Diäthylamin (2,5 Mol.) in das *o-Diäthylbenzylamincarbonsäureamid*, $C_6H_4[-CH_2N(C_2H_5)_2, -CONH_2]$, übergeführt, welches aus Alkohol in flachen, bei 117° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Essigäther leicht löslichen Pyramiden krystallisirt. Das *Platindoppelsalz*, $[C_{12}H_{18}N_2O.HCl]_2.PtCl_4$, stellt einen rothgelben, krystallinischen, bei 201° schmelzenden Niederschlag dar. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{18}N_2O.AuCl_4H$, bildet glänzende, gelbe, bei 152° schmelzende Blättchen. Durch vierstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure (200 g) wird das Amid (10 g) zu der *o-Diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_6H_4[-CH_2N(C_2H_5)_2, -COOH]$, verseift, welche aus Aceton in kleinen, zu Büscheln vereinigten, bei 105° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt und mit den Halogenwasserstoffen keine krystallisirenden Salze giebt. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{16}NO_2Na$, erscheint, aus Alkohol krystallisirt, in zarten, glänzenden, einen bitteren Geschmack besitzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln. Zur Gewinnung der freien Säure versetzt man das Verseifungsproduct des Amids mit Salzsäure, nach dem Verdunsten des gröfsten Theils der Salzsäure mit Natronlauge im Ueberschufs, zersetzt das hierbei entstehende Natriumsalz in wässeriger Lösung mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol, filtrirt von dem gebildeten Kochsalz ab, verdunstet den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt mit frisch gefälltem Silberoxyd, zersetzt das gebildete Silbersalz mit Schwefelwasserstoff, dampft nach dem Abfiltriren des Schwefelsilbers zur Trockne ein und krystallisirt die hinterbleibende freie Säure aus Aceton um. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{16}NO_2Ag.3H_2O$, bildet farblose,

[1]) Ann. Chem. 300, 156—179; vgl. auch JB. f. 1897, S. 1969. — [2]) Ber. 29, 1590; JB. f. 1896, S. 1250 f. — [3]) Ber. 20, 2222; JB. f. 1887, S. 657 f.

3 Mol. Krystallwasser enthaltende Säulen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen, glänzenden, bei 189° schmelzenden Nadeln. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$, erscheint in glänzenden, bei 199° schmelzenden Krystallnadeln. Das *Pikrat* bildet dünne, prismatische, bei 128° schmelzende Nadeln. Während die o-Diäthylbenzylamincarbonsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylamin und o-Toluylsäure zerfällt, wird sie von metallischem Natrium in äthylalkoholischer Lösung überhaupt nicht angegriffen. Ihre Reduction gelingt nur, wenn man als Reductionsmittel metallisches Natrium und siedenden Amylalkohol anwendet, wobei noch zu beobachten ist, dafs der Amylalkohol frei von Pyridin und Pyrazinbasen sein mufs, weil sich sonst die cis-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure nicht isoliren läfst. Man verfährt bei der Reduction nun derart, dafs man in einem 1½ Liter fassenden Kolben 100 g Amylalkohol zum Sieden erhitzt, dann von einer Lösung von 6 g trockenem o-diäthylbenzylamincarbonsaurem Natrium in 300 g Amylalkohol etwa 30 ccm und 3 g in Stücke zerschnittenes Natrium in den siedenden Amylalkohol hineinbringt und erst weitere Salzlösung und Natrium hinzugiebt, wenn das zuvor hineingegebene Natrium fast vollständig gelöst ist. Um die ganze Salzlösung und 30 g Natrium auf diese Weise hinzuzugeben, braucht man drei bis vier Stunden. Nach beendeter Reaction läfst man die Masse auf etwa 100° erkalten und schüttelt sie mit etwa dem gleichen Volumen Wasser durch. Hierbei bleibt die gebildete *cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* in der amylalkoholischen Flüssigkeit, während die gleichzeitig entstehende *trans-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* neben *o-Methylolhexahydrobenzoësäure*, *trans-Hexahydrophtalsäure* und *Hexahydro-o-toluylsäure* in die wässerige Lösung übergehen. Ihre Trennung geschieht in der Weise, dafs man die von dem Amylalkohol getrennte wässerige, alkalische Lösung auf dem Wasserbade eindunstet, zur Entfernung der letzten Reste von Amylalkohol mit Aether extrahirt, mit Salzsäure ansäuert, die als braunes Oel dabei ausfallenden o-Methylolhexahydrobenzoësäure, trans-Hexahydrophtalsäure und Hexahydro-o-toluylsäure mit Aether aufnimmt, die zurückbleibende saure, wässerige Lösung auf dem Wasserbade eindunstet, das hinterbleibende salzsaure Salz der trans-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure von dem Kochsalz durch Extraction mit absolutem Alkohol trennt, dasselbe durch Behandeln mit Silberoxyd in das Silbersalz verwandelt und durch Zer-

setzen desselben mit Schwefelwasserstoff die freie *trans-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2$, erhält, welche aus Essigäther oder Aceton in weichen, seideglänzenden, zu Warzen vereinigten, kleinen, bei 97° erweichenden und bei 101° vollständig schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslichen Nadeln krystallisirt und bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung Diäthylamin abspaltet. Das *Pikrat*, $C_{12}H_{23}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, durchscheinende, bei 125° schmelzende Nadeln. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{23}NO_2 . HCl . AuCl_3$, erscheint in hellgelben, mikroskopischen, kleinen, bei 128° schmelzenden Säulchen. Der *Aethyläther*, $C_{14}H_{27}NO_2$, stellt ein unter 25 mm Druck bei 165° unzersetzt siedendes, farbloses Oel dar. Das *Golddoppelsalz* desselben bildet zarte, glänzende bei 93° schmelzende Krystallnadeln. Die, wie oben bemerkt, in der amylalkoholischen Flüssigkeit enthaltene *cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2$, wird aus derselben durch Behandeln mit salzsäurehaltigem Wasser in Gestalt ihres *salzsauren Salzes*, $C_{12}H_{23}NO_2 . HCl$, gewonnen, welches aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Essigäther in feinen, zarten, glänzenden, bei 236 bis 238° schmelzenden Nadeln ausfällt. Giebt man Stangenkali zu der concentrirt wässerigen Lösung desselben, so scheidet sich die freie *cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* ab. Dieselbe stellt ein braungelbes, basisch und zugleich betäubend riechendes Oel dar. Ihr *Golddoppelsalz* bildet kleine, bei 190° schmelzende Prismen, ihr *Platindoppelsalz* spitze, bei 198° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit amylalkoholischem Kali läfst sich die trans-Säure theilweise in die cis-Säure überführen. Die, wie oben schon bemerkt, aus der wässerigen, die trans-Säure enthaltenden Flüssigkeit, beim Ansäuern mit Salzsäure als braunes Oel sich abscheidenden und mit Aether dann extrahirten o-Methylolhexahydrobenzoësäure, trans-Hexahydrophtalsäure und Hexahydro-o-toluylsäure werden in der Weise getrennt, dafs man die aus der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden braungelben Flüssigkeit sich nach einiger Zeit absetzende Krystallmasse von dem flüssigen Oele trennt. Beim Auskochen der Krystallmasse mit Benzol geht nur die o-Methylolhexahydrobenzoësäure in Lösung, während die trans-Hexahydrophtalsäure ungelöst zurückbleibt. Aus der von der Krystallmasse abgesaugten öligen Mutterlauge erhält man bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck bei 160 bis 170° Valeriansäure und bei 235 bis 242° Hexahydro-o-toluylsäure. Die *o-Methylolhexahydrobenzoësäure*, $C_8H_{14}O_3$, krystallisirt aus ihrer benzolischen

Lösung in sternförmig zu Büscheln angeordneten, kleinen, prismatischen, bei 107° erweichenden und bei 112° schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton u. s. w. leicht löslichen Nadeln. Gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung erweist sie sich beständig. Ihr *Natriumsalz* bildet kleine, zarte Nadeln, das *Baryumsalz* zu kugeligen Aggregaten vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die *trans-Hexahydrophtalsäure*, $C_8H_{12}O_4$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen, aus Aceton in kleinen Nadeln, schmolz bei 220° und erwies sich als identisch mit der von Baeyer'schen[1]) trans-Hexahydrophtalsäure. Die anfangs ein unangenehm riechendes, farbloses Oel darstellende *Hexahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_2$, erstarrte nach längerem Stehen theilweise zu bündelartigen, neben einander liegenden, wasserhellen, bei 52° schmelzenden Nadeln, und ist diese krystallisirende Säure wohl mit der von Sernow[2]) aus der o-Toluylsäure dargestellten Säure identisch, während die ölige Säure wahrscheinlich die von Freer und Perkin[3]) beschriebene ölige Hexahydro-o-toluylsäure darstellt. Im Weiteren gelang es dem Verfasser noch, die oben beschriebene *Methylolhexahydrobenzoësäure* auch direct durch Reduction von Phtalid mit Natrium und Amylalkohol zu gewinnen, und zwar auf folgende Weise: In 150 g siedenden Amylalkohol wurden nach und nach Natriumstücke eingetragen, indem nach jedesmaligem Zusatz von Metall etwa 30 ccm einer warmen Lösung von 10 g Phtalid in 200 g Amylalkohol zufliefsen gelassen wurden, womit so lange fortgefahren wurde, bis im Ganzen 35 g Natrium verbraucht waren, wozu zwei bis drei Stunden gebraucht wurden. Nach dem Abkühlen der Reactionsmasse auf 100° wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die wässerige, vom Amylalkohol getrennte Lösung eingedampft, danach zur Entfernung der letzten Reste von Amylalkohol mit Aether ausgeschüttelt, unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die saure, wässerige Lösung mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende ölige Rückstand wurde etwa eine Stunde auf dem Sandbade auf 150 bis 160° erhitzt und nach dem Erkalten mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, wobei das Anhydrid der Methylolhexahydrobenzoësäure, das *Hexahydrophtalid*, ungelöst zurückbleibt, während durch Ansäuern der Sodalösung

---

[1]) Ann. Chem. 258, 214; JB. f. 1890, S. 1836 ff. u. 1851 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 49, 65; JB. f. 1894, S. 1429 ff. — [3]) Chem. Soc. J. 53, 209; JB. f. 1888, S. 873 ff.

mit verdünnter Schwefelsäure die gleichzeitig gebildete trans- und wahrscheinlich auch cis-Hexahydro-o-toluylsäure abgeschieden werden. Das *Hexahydrophtalid*, $C_8H_{12}O_2$, welches eine unter 60 mm Druck bei 160 bis 165° siedende, farblose, syrupöse, eigenthümlich riechende Flüssigkeit darstellt, geht beim Erwärmen mit 30 proc. Natronlauge und Ansäuern der klaren Lösung unter Vermeidung von Wärmeentwickelung mit verdünnter Schwefelsäure in die *o-Methylolhexahydrobenzoësäure*, $C_8H_{14}O_3$, über, welche mit der bei der Reduction der o-Diäthylbenzylamincarbonsäure als Nebenproduct erhaltenen o-Methylolhexahydrobenzoësäure völlig identisch gefunden wurde. Durch halbstündiges Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in das Anhydrid, das Hexahydrophtalid, verwandelt, und bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganat giebt sie die von Baeyer'sche[1]) *trans-Hexahydrophtalsäure*, wodurch bewiesen ist, dafs auch die *o-Methylolhexahydrobenzoësäure* der trans-Reihe angehört. Der beim Behandeln der o-Methylolhexahydrobenzoësäure (10 g) in methylalkoholischer Lösung (30 g) unter guter Kühlung mit concentrirter Schwefelsäure (15 g) entstehende *o-Methylolhexahydrobenzoësäure-Methyläther*, $C_9H_{16}O_3$, stellt eine farblose, ölige, unter 18 mm Druck bei 155° siedende Flüssigkeit dar, die einen angenehmen, an Erdbeeren erinnernden Geruch besitzt. Der in gleicher Weise dargestellte *Aethyläther*, $C_{10}H_{18}O_3$, bildet ebenfalls eine farblose, angenehm riechende, unter 32 mm Druck bei 160 bis 162° siedende Flüssigkeit. Wird bei der Esterificirung an Stelle der Schwefelsäure aber Salzsäure benutzt, so erhält man den *o-Chlormethylhexahydrobenzoësäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{17}ClO_2$, in Gestalt eines schwach gelblich gefärbten, unter 15 mm Druck bei 145 bis 147° siedenden Oeles von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Beim Kochen mit Natronlauge wird er in o-Methylolhexahydrobenzoësäure zurückverwandelt. Versuche, aus dem Chlormethylhexahydrobenzoësäure-Aethyläther Chlorwasserstoff in der Weise abzuspalten, dafs ein Tri- oder Polymethylenring sich bildete, waren erfolglos. Aehnliche mit dem o-Methylolhexahydrobenzoësäureester zur Ringschliefsung angestellte Versuche waren ebenfalls ohne Erfolg. Dagegen wurde beim Erhitzen von o-Methylolhexahydrobenzoësäureester (10 g) mit Chlorzink (3 g) als Product ein Oel erhalten, welches sich in zwei Fractionen trennen liefs, die bei 105 bis 115° und bei 115 bis 125° siedeten, und besteht die niedriger siedende, eine leicht bewegliche, das Licht

[1]) Ann. Chem. 258, 214; JB. f. 1890, S. 1836 ff. u. 1851 ff.

stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an die Petroleumkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch darstellende Fraction wahrscheinlich aus dem *Methylenhexahydrobenzol*, C_7H_{12}. Die *Hexahydro-o-toluylsäure* (10 g) gab beim Erhitzen mit Chlorzink (3 g) bei 97 bis 99° siedendes *Hexahydrotoluol*, C_7H_{14}. *Wt.*

Ed. Buchner und F. Lingg. Ueber β-Isophenylessigsäure [β-Cykloheptatriënmethylsäure] [1]). — Die Verfasser erhielten beim vierstündigen Erhitzen des im Vacuum fractionirten Pseudophenylessigesters im evacuirten Einschmelzrohre auf 150° einen neuen Ester, welcher bei der Verseifung mit Natriumäthylat und etwas Wasser oder mit alkoholischem Kali eine neue, mit der Phenyl-, Pseudophenyl- und Isophenylessigsäure [2]) isomere Säure lieferte. Die Isophenylessigsäure wird daher als *α-Isophenylessigsäure* und die neue Säure als *β-Isophenylessigsäure* bezeichnet. Beide Säuren sind von Buchner [3]) als Cykloheptatriëncarbonsäuren erkannt. Die *β-Isophenylessigsäure (β-Cykloheptatriënmethylsäure)*, $C_8H_8O_2$, welche sich beim Eintragen ihres Kalium- oder Natriumsalzes in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure als farbloses, krystallinisches Pulver abscheidet, das am besten durch Ueberführung in das Amid und Verseifen desselben gereinigt wird, schmilzt bei 55 bis 56°, ist in Wasser sehr schwer löslich und wird in Sodalösung von Kaliumpermanganat momentan oxydirt. Das *Natriumsalz*, $C_8H_7O_2Na$, erhält man bei der Verseifung des Esters mit Natriumäthylat und etwas Wasser [4]). Das *Silbersalz*, $C_8H_7O_2Ag$, ist ziemlich lichtempfindlich. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$, dessen Darstellung oben beschrieben ist, stellt ein unter 15 mm Druck bei 115° siedendes Oel dar. Das *Amid*, C_8H_9NO, aus der Säure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und danach mit wässerigem Ammoniak gewonnen, bildet nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Aether farblose, bei 98° schmelzende Blättchen. Es findet sich auch in den Mutterlaugen des durch Behandeln des Einwirkungsproductes von Diazoessigester auf Benzol mit wässerigem Ammoniak gewonnenen Pseudophenylacetamids [5]). Durch kurzes Kochen mit wässeriger Natronlauge und Ansäuern wird das Amid wieder in die bei 55 bis 56° schmelzende β-Isophenylessigsäure zurückverwandelt. Durch Behandeln mit dem achtfachen Gewicht an gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur wird die β-Isophenylessigsäure in das bei 164° schmelzende *Di-*

[1]) Ber. 31, 402—403, 2247—2250. — [2]) Ber. 30, 635; JB. f. 1897, S. 2007 f. — [3]) Ber. 31, 2241; vgl. das folgende Referat. — [4]) Verfahren nach W. Wislicenus, Ber. 25, 1484; JB. f. 1892, S. 1797 ff. — [5]) Buchner, Ber. 30, 634; JB. f. 1897, S. 2007 f.

hydrobromid (Dibromcykloheptencarbonsäure), $C_7H_9Br_2COOH$, übergeführt, welches sich mit dem früher von Buchner[1]) beschriebenen α-Isophenylessigsäuredihydrobromid identisch erwies. Löst man die β-Isophenylessigsäure (1 g) in Eisessig (1 g) und trägt in diese Lösung tropfenweise ohne Kühlung die berechnete Menge Brom (2,6 g) ein, so erhält man das *Tetrabromid der Isophenylessigsäure (Tetrabromcykloheptencarbonsäure)*, $C_7H_7Br_4COOH$, welches nach dem Waschen mit einem Gemenge Eisessig und einem halben Volum Ameisensäure und zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig in Prismen krystallisirt, welche bei 190° gelblich werden und bei 194° unter völliger Zersetzung schmelzen. Die Lösung dieses Körpers in überschüssiger Sodalösung entfärbt Kaliumpermanganat momentan. Das gleiche Tetrabromid entsteht auch aus der α-Isophenylessigsäure, aber während aus der β-Isophenylessigsäure stets nur dies eine Tetrabromid erhalten wird, wird aus den Mutterlaugen des aus der α-Isophenylessigsäure dargestellten Tetrabromids noch ein zweites *Tetrabromid* gewonnen, welches nach viermaligem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig, worin es viel löslicher ist wie das Isomere, unter völliger Zersetzung bei 176 bis 178° schmilzt und mit dem von Einhorn und Willstätter[2]) beschriebenen, bei 174 bis 175° sich zersetzenden Tetrabromid der sogenannten p-Methylendihydrobenzoësäure identisch sein dürfte. Durch 48 stündiges Kochen mit alkoholischem Kali wird die β-Isophenylessigsäure in ein flüssiges Isomeres, die *γ-Isophenylessigsäure (γ-Cykloheptatriëncarbonsäure)* übergeführt, welche sicher mit der flüssigen p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Willstätter[3]) identisch ist und, im Vacuum destillirt, ein hellgelbes Oel darstellt. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak geht sie in das *Amid* über, welches, aus Aether krystallisirt, schimmernde, an der Luft sich mit der Zeit gelb färbende, bei 90 bis 91° schmelzende Blättchen bildet, deren Schmelzpunkt bei weiterem, zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether auf 94 bis 97° stieg. Das γ-Isophenylessigsäureamid ist in Aether sehr viel leichter löslich als das β-Säureamid; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe. *Wt.*

Ed. Buchner. Ueber Pseudophenylessigsäure[4]). — Verfasser wies auf die Zusammengehörigkeit bezw. Identität der aus der Pseudophenylessigsäure entstehenden und mit ihr isomeren *Iso-*

---

[1]) Ber. 30, 636; JB. f. 1897, S. 2007 f. — [2]) Ann. Chem. 280, 125; JB. f. 1894, S. 1487 f. — [3]) Ber. 27, 2827; JB. f. 1894, S. 1488. — [4]) Ber. 31, 2241—2247.

phenylessigsäuren [1]) und der von Einhorn [2]) in Gemeinschaft mit Tahara, A. Friedländer und Willstätter beschriebenen p-Methylendihydrobenzoësäuren hin und zeigte, dafs sie alle als Cykloheptatriëncarbonsäuren aufzufassen sind. Sowohl die α-, als auch die β-Isophenylessigsäure geben als Hexahydroproduct Cykloheptancarbonsäure, die α-Isophenylessigsäure liefert ferner beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig dasselbe p-Toluylsäuredihydrobromid, welches auch aus der bei 32° schmelzenden p-Methylendihydrobenzoësäure gewonnen wird, und ebenso wie sich die α- und β-Isophenylessigsäure in die flüssige γ-Isophenylessigsäure überführen lassen, gelingt auch die Umwandlung der bei 32 und 55° schmelzenden p-Methylendihydrobenzoësäuren in das ebenfalls ölige Isomere. Von den der Theorie nach zu erwartenden vier isomeren Cykloheptatriëncarbonsäuren, $C_8H_8O_2$, ist die Buchner'sche, bei 71° schmelzende α-Isophenylessigsäure, deren Amid bei 129° schmilzt, wahrscheinlich die $\Delta^{1,3,5}$-Cykloheptatriëncarbonsäure, sie wird als *α-Cykloheptatriëncarbonsäure* bezeichnet. Die bei 55° schmelzende β-Isophenylessigsäure von Buchner und Lingg, deren Amid bei 98° schmilzt, und die bei 55° schmelzende p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Friedländer, deren Amid bei 101° schmilzt, dürften als $\Delta^{1,4,6}$-Cykloheptatriëncarbonsäure aufzufassen sein. Diese wird als *β-Cykloheptatriëncarbonsäure* bezeichnet. Die flüssige γ-Isophenylessigsäure von Buchner und Lingg, deren Amid bei 94 bis 96° schmilzt, und ebenso die flüssige p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Willstätter, deren Amid bei 90° schmilzt, wären als $\Delta^{1,3,6}$-Cykloheptatriëncarbonsäure aufzufassen, die als *γ-Cykloheptatriëncarbonsäure* bezeichnet wird. Die bei 32° schmelzende p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Tahara endlich, deren Amid bei 125,5° schmilzt, dürfte als $\Delta^{2,4,6}$-Cykloheptatriëncarbonsäure aufzufassen sein, die als *δ-Cykloheptatriëncarbonsäure* bezeichnet wird. Was die Constitution der Pseudophenylessigsäure anlangt, so enthält dieselbe, wie schon früher angenommen worden [3]), wahrscheinlich eine Combination eines Sechsringes mit einem Trimethylenring bezw. ein siebengliedriges System mit einer Metabindung. Wie schon oben erwähnt, giebt die Isophenylessigsäure als Hexahydroproduct Cykloheptancarbonsäure. Das als Ausgangsmaterial für die Reduction der Isophenylessigsäure

---

[1]) Ber. **30**, 632; **31**, 402, 2247; JB. f. 1897, S. 2007 f.; vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Ber. **26**, 324; **27**, 2823; Ann. Chem. **280**, 96; JB. f. 1893, S. 1635 ff.; f. 1894, S. 1487 ff. — [3]) Ed. Buchner, Ber. **29**, 106—109; JB. f. 1896, S. 1251 ff.

dienende, bei 164° schmelzende Isophenylessigsäuredihydrobromid [1]) entsteht sowohl aus der α-, als auch aus der β-Isophenylessigsäure beim Behandeln derselben mit Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte. Beim Behandeln desselben in siedender, wässeriger Lösung mit Natriumamalgam unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure erhält man durch Austausch der Bromatome gegen Wasserstoff eine bromfreie, ölige Verbindung, wahrscheinlich eine *Cykloheptencarbonsäure*, die ein bei 158 bis 160° schmelzendes Amid liefert, das wohl mit dem sogenannten $\Gamma\alpha$-Δ^2-1,4-Aethylcyklopentancarbonsäureamid von Einhorn und Willstätter [2]) identisch ist. Diese Cykloheptencarbonsäure giebt beim Behandeln mit Natrium in siedender Amylalkohollösung ein Gemisch der flüssigen *Cykloheptancarbonsäure* mit einer krystallisirten *Verbindung* $C_8H_{12}O_3$. Reducirt man aber das Isophenylessigsäuredihydrobromid unter starker Kühlung mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure, so erhält man zunächst eine noch bromhaltige, krystallisirte, bei 150 bis 151° schmelzende, ungesättigte Säure, offenbar eine *Bromcykloheptencarbonsäure*, welche durch Natrium in siedender Amylalkohollösung ebenfalls in Cykloheptancarbonsäure übergeführt wird. Das krystallisirte Nebenproduct $C_8H_{12}O_3$ wurde hier nicht beobachtet. Das aus der so erhaltenen Cykloheptancarbonsäure mit Phosphorpentachlorid und concentrirtem Ammoniak dargestellte *Amid* krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen Blättchen und flachen Nadeln, die bei 187 bis 189° schmelzen, und erwies sich als völlig identisch mit dem *Suberancarbonsäureamid*. Das *Hexahydroisophenylessigsäureamid* und das Amid der Suberancarbonsäure sind also beide Cykloheptancarbonsäureamide. Das oben erwähnte, krystallisirte Nebenproduct $C_8H_{12}O_3$ krystallisirt aus Aether in kleinen, farblosen, bei 125 bis 126° schmelzenden Prismen, reagirt in ätherischer Lösung sauer und wird, in Soda gelöst, von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Es ist vielleicht aus dem Isophenylessigsäuredihydrobromid nach der Gleichung: $C_7H_9Br_2COOH + 2H_2O + H_2 = C_7H_{11}(OH)_2COOH + 2HBr = C_7H_{11}OCOOH + 2HBr + H_2O$ unter Ersatz der Bromatome durch Hydroxyl, Hydrirung und schliefsliche Wasserabspaltung entstanden. Die oben erwähnte, bei 150 bis 151° schmelzende *Bromcykloheptencarbonsäure*, $C_7H_{10}BrCOOH$, wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung momentan oxydirt. Ihr Calcium- und Baryumsalz sind leicht, ihr Silber-, Mercuro-,

---

[1]) Ber. 30, 636; 31, 2248; JB. f. 1897, S. 2007 f.; vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Ann. Chem. 280, 131; JB. f. 1894, S. 1487 ff.

Blei- und Kupfersalz schwer löslich. Das *Amid* krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln, aus Wasser in langen, flachen Nadeln und schmilzt bei 134 bis 135°. Während die α-Isophenylessigsäure beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte das bei 164° schmelzende Dihydrobromid giebt, erhält man beim dreistündigen Erhitzen von α-Isophenylessigsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig im geschlossenen Rohre auf 100° ein ungesättigtes Dihydrobromid vom Zersetzungspunkte 153°, welches mit dem von Einhorn und Willstätter [1]) beschriebenen p-Toluylsäuredihydrobromid völlig identisch gefunden wurde, und daneben noch ein gesättigtes, bei 199° schmelzendes *Trihydrobromid*, welches aus Aether in farblosen Rhomben krystallisirt. *Wt.*

Th. Salzer. Zu meiner Krystallwassertheorie und dem mesitylensauren Calcium [2]). — Im Hinblick auf die früher von ihm aufgestellte Krystallwassertheorie [3]) wies Verfasser darauf hin, dafs, ebenso wie das p-isopropylbenzoësaure und das p-isodurylsaure (3,4,5-trimethylbenzoësaure) Calcium auch das *mesitylensaure (3,5-dimethylbenzoësaure) Calcium*, $(C_9H_9O_2)_2Ca.5H_2O$, mit 5 Mol. Krystallwasser in glänzenden, haarfeinen, asbestartig zusammenhängenden Nadeln krystallisirt. Die von ihm bis jetzt bei den Salzen der aromatischen Säuren beobachteten Regelmäfsigkeiten fafst Verfasser in folgende Regel zusammen: Die neutralen Calciumsalze aller in m- oder p-Stellung substituirten, einbasischen Benzoësäurederivate binden mindestens 3 Mol. Krystallwasser, während jene der in o-Stellung substituirten Säuren nur 2 Mol. Wasser binden. Als einzige dieser Regel nicht folgende Säure erscheint vorläufig die *Anissäure*, deren Calciumsalz bei Zimmertemperatur nur mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Die gleichen Erscheinungen, wie bei der Benzoësäure, zeigen sich auch bei der *Paraconsäure* und ihren in o-Stellung alkylirten Homologen, denn das paraconsaure Calcium enthält 3 Mol., dagegen das methylparaconsaure Calcium $2^1/_2$ (2?) Mol. und das äthyl-, propyl-, isopropyl-, isobutyl-, hexyl-, phenyl-, β-methylisobutyl-, β-methylhexyl- und das β-methylphenyl-paraconsaure Calcium 2 Mol. Krystallwasser. *Wt.*

E. Knoevenagel. Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine [4]). — Verfasser berichtete über die Gewinnung von Alphyliden-Essigsäuren (Alphyl-

[1]) Ann. Chem. 280, 152; JB. f. 1894, S. 1487 ff. — [2]) Ber. 31, 504—505. — [3]) Ber. 28, 2033; Zeitschr. physiol. Chem. 19, 441. — [4]) Ber. 31, 2596—2619.

acrylsäuren) und Alphyliden-Malonsäuren durch Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Ammoniak oder Anilin. Es ergab sich dabei, daſs es ganz einerlei ist, in welcher Reihenfolge man die drei Körper auf einander einwirken läſst, stets entsteht das gleiche Product. Ferner zeigte es sich, daſs bei der Darstellung der Alphylidenessigsäuren (Alphylacrylsäuren) das Ammoniakverfahren fast durchweg höhere Ausbeuten giebt als das Anilinverfahren, und weiter, daſs zur Gewinnung der Alphylidenmalonsäuren von beiden Verfahren bis jetzt das vermittelst Ammoniaks das ausschlieſslich brauchbare ist; mit Anilin wurden stets in Folge eintretender Kohlensäureabspaltung die Säuren der Acrylsäurereihe erhalten. Die im Folgenden näher beschriebenen Versuche wurden von dem Verfasser theils in Gemeinschaft mit F. Bäbenroth, theils in Gemeinschaft mit O. Wollweber ausgeführt. Die zuerst mit Benzaldehyd und Malonsäure angestellten Versuche ergaben, daſs sowohl bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Malonsäure, als auch beim Behandeln von saurem malonsaurem Anilin mit Benzylidenanilin bei Wasserbadtemperatur *Zimmtsäure* entsteht. In gleicher Weise entsteht *Zimmtsäure* beim Behandeln von Malonsäure mit Benzyliden-o-toluidin, Benzyliden-p-toluidin, Benzaldehyd und Methylanilin, Benzylidenbispiperidin und mit Hydrobenzamid bei Wasserbadtemperatur. Dagegen wurde beim Behandeln von Malonsäure mit Benzyliden-α-naphtylamin, Benzyliden-β-naphtylamin, Benzyliden-m-nitranilin und Diphenylamin keine Zimmtsäure erhalten. Im Weiteren zeigte es sich, daſs auch beim Behandeln von Malonsäure mit Benzaldehyd und wässerigem bezw. alkoholischem Ammoniak und ebenso bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf saures und neutrales malonsaures Ammonium bei Wasserbadtemperatur Zimmtsäure entsteht. Erfolgt aber die Einwirkung des Benzaldehyds und des Ammoniaks auf die Malonsäure bei einer 55 bis 56° nicht übersteigenden Temperatur, so erhält man *Benzalmalonsäure.* Ebenso wie mit dem Benzaldehyd wurden dann auch mit Anisaldehyd Versuche angestellt, welche ergaben, daſs sowohl bei der Einwirkung von Anisylidenanilin auf Malonsäure und saures malonsaures Anilin, als auch beim Behandeln von Malonsäure mit Anisaldehyd und wässerigem bezw. alkoholischem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur *p-Methoxyzimmtsäure* entsteht. Beim Behandeln von neutralem malonsaurem Ammonium mit Anisaldehyd wurde anscheinend auch *Anisylidenmalonsäure*, aber nicht im reinen Zustande, erhalten. Daran anschlieſsend, wurde die *Piperonylacrylsäure* durch Einwirkung von

Piperonalanilin auf Malonsäure bezw. saures malonsaures Anilin und auch durch Behandeln von Malonsäure mit Piperonal und alkoholischem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Dagegen entstand wahrscheinlich *Piperonalmalonsäure* beim Behandeln von Malonsäure mit Piperonal und alkoholischem Ammoniak und ebenso bei der Einwirkung von Piperonal auf neutrales malonsaures Ammonium bei 60 bis 70°. Während beim Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin und Malonsäure nur harzige Producte entstanden, wurde beim Erhitzen von o-Nitrobenzylidenanilin mit Malonsäure bei Wasserbadtemperatur *o-Nitrozimmtsäure* erhalten, und ebenso entstand *m-Nitrozimmtsäure* beim Erhitzen von m-Nitrobenzylidenanilin mit Malonsäure und von m-Nitrobenzaldehyd mit Anilin und Malonsäure oder mit alkoholischem Ammoniak und Malonsäure oder auch mit neutralem malonsaurem Ammonium bei Wasserbadtemperatur. Wurde der m-Nitrobenzaldehyd mit dem alkoholischen Ammoniak und Malonsäure oder mit dem neutralen malonsauren Ammonium aber nur auf 60 bis 70° erhitzt, so entstand *m-Nitrobenzalmalonsäure*. *p-Nitrozimmtsäure* wurde beim Erhitzen von p-Nitrobenzylidenanilin mit Malonsäure und von p-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure und Anilin bezw. alkoholischem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur erhalten, dagegen entstand *p-Nitrobenzalmalonsäure* beim Erhitzen von p-Nitrobenzaldehyd mit neutralem malonsaurem Ammonium auf 60 bis 70°. Die *Furfurylacrylsäure* entsteht bei der Einwirkung von Furfurydenanilin auf Malonsäure und von Furfurol auf saures malonsaures Anilin bei Wasserbadtemperatur. Auch beim Behandeln von Malonsäure mit Furfurol und 1 Mol. alkoholischem Ammoniak erhält man Furfurylacrylsäure, dagegen aber *Furfuralmalonsäure*, wenn man 2 Mol. alkoholisches Ammoniak mit Malonsäure und Furfurol reagiren läſst. Die *Cumenylacrylsäure* entstand am besten vermittelst Anilin beim Behandeln von Cuminalanilin mit Malonsäure bezw. saurem malonsaurem Anilin bei Wasserbadtemperatur. Beim Behandeln von Cuminol mit Malonsäure und 1 Mol. alkoholischem Ammoniak konnte nur schwer reine Cumenylacrylsäure gewonnen werden, während aus Cuminol, Malonsäure und 2 Mol. alkoholischem Ammoniak bei 60 bis 70° *Cuminalmalonsäure* entstand. Die *Cinnamenylacrylsäure* wurde bis jetzt nur durch Behandeln von Malonsäure mit Cinnamylidenanilin bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Dagegen entstand beim Behandeln von Zimmtaldehyd mit Malonsäure und alkoholischem Ammoniak auch bei Wasserbadtemperatur die *Cinnamylidenmalonsäure*. Schlieſslich wurde auch noch die Einwirkung

von Salicylaldehyd auf Malonsäure studirt und gefunden, dafs bei der Einwirkung von Salicylidenanilin auf Malonsäure und ebenso auch beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Malonsäure und Anilin oder mit saurem malonsaurem Anilin oder auch mit Malonsäure und Ammoniak die Kohlensäureabspaltung in keinem Fall eintritt, dafs aber hierbei dann nicht Salicylidenmalonsäure, sondern aus dieser durch intramolekulare Wasserabspaltung *Cumarincarbonsäure*, $C_6H_4(-O-CO, -CH=C-COOH)$, gebildet wird. *Wt.*

C. Liebermann. Notizen zur Allozimmtsäure [1]). — Beim Versuche, Ketoinden aus Zimmtsäure zu gewinnen, erhielt Verfasser aus *Allozimmtsäure* (2 g) durch einstündiges Behandeln derselben mit einigen Gramm rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Luftabschlufs in der Kälte und Eintragen der Mischung nach mehrstündigem Stehen an der Luft in Eiswasser das früher schon von ihm und Bergami [2]) durch Behandeln von *α-Truxillsäure* mit Schwefelsäure dargestellte polymere *Truxon*, $(C_9H_6O)_x$, und es ergab sich dann auch, dafs die *Zimmtsäure* bei gleicher Behandlung Spuren von Truxon giebt. — Im Weiteren theilte Verfasser mit, dafs es ihm niemals gelungen sei, seine *Allozimmtsäure* in die von E. Erlenmeyer sen. [3]) beschriebene und als „künstliche" bezeichnete Isozimmtsäure umzuwandeln. — Endlich wies Verfasser noch darauf hin, dafs *Allozimmtsäure* und *allozimmtsaures Anilin* sich vier Jahre lang im Dunkeln, das letztere auch im diffusen Tageslichte unverändert hielten, und dafs auch die *Allocinnamylidenessigsäure* nach zwei Jahre langem Aufbewahren im Dunkeln noch den richtigen Schmelzp. 138° zeigte. *Wt.*

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäuremetakresolester. [D. R.-P. Nr. 99567] [4]). — Man erhitzt m-Kresol mit Zimmtsäure in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol) und eines Condensationsmittels (Phosphoroxychlorid) oder mit Zimmtsäureanhydrid oder -chlorid. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der *Zimmtsäuremetakresolester* in Wasser unlösliche, bei 65° schmelzende Krystalle, welche im Gegensatze zu ähnlichen Verbindungen nicht giftig sind. *Sd.*

Virgil L. Leighton. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf *α,β*-Dibromhydrozimmtsäureester, Citradibrombrenzweinsäureester und *α,β*-Dibrompropionsäureester [5]). — Verfasser untersuchte

[1]) Ber. 31, 2095—2098. — [2]) Ber. 22, 785; 23, 317; JB. f. 1889, S. 1847 ff.; f. 1890, S. 797 f. — [3]) Ann. Chem. 287, 1; JB. f. 1895, S. 1787. — [4]) Patentbl. 19, 812. — [5]) Amer. Chem. J. 20, 133—148.

zuerst die Einwirkung von Natriumäthylat auf α,β-Dibromhydrozimmtsäureester. Der α,β-Dibromhydrozimmtsäureester wurde in der Weise dargestellt, dafs Zimmtsäure zuerst in den Ester übergeführt, derselbe dann in Tetrachlorkohlenstofflösung mit der berechneten Menge Brom im Sonnenlicht unter Eiswasserkühlung behandelt, und nach beendeter Reaction das Product nach dem Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs mit etwas absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Der so erhaltene α,β-Dibromhydrozimmtsäureester schmilzt bei 67 bis 68°. Derselbe (10 g) wurde in dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols aufgeschlemmt, Tropfen für Tropfen eine 20 Proc. Natriumäthylat im Ueberschufs enthaltende Natriumäthylatlösung bei einer Temperatur unter 6° hinzugegeben, das Product dann drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und schliefslich einige Stunden im Wasserbade gekocht. Die Masse wurde dann mit Kohlensäure gesättigt, das ausgeschiedene Bromnatrium und Natriumcarbonat abfiltrirt, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen und das auf dem Wasser schwimmende Oel mit Natriumcarbonat geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Die Sodalösung hinterliefs beim Ansäuern eine geringe Menge bei 136° schmelzender *Phenylpropiolsäure*. Das neutrale Oel wurde fractionirt, destillirt und auf diese Weise aus demselben zwei Producte, ein unter 10 mm Druck bei 146 bis 148° siedendes und ein unter 9 mm Druck bei 154 bis 155° siedendes erhalten. Das letztere wurde als *Aethoxyzimmtsäureester* erkannt und bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Kalilauge zu *β-Aethoxyzimmtsäure*, $C_6H_5C(OC_2H_5)CHCOOH$, verseift. Dieselbe krystallisirt aus Tetrachlorkohlenstoff in dünnen, durchsichtigen, abgestumpften, unter Zersetzung bei 164 bis 165° schmelzenden, in kaltem Wasser fast nicht, in Aether schwer, in Alkohol leichter, in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in kaltem Ligroin nicht löslichen Prismen. Das *Silbersalz*, $C_6H_5C(OC_2H_5)CHCOOAg$, besteht aus mikroskopischen, feinen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_5C(OC_2H_5)CHCOO]_2Ca . 8 H_2O$, bildet weifse Nadeln. Das Kupfersalz ist krystallinisch und, ebenso wie das Blei- und Zinksalz, in Wasser schwer löslich. Die β-Aethoxyzimmtsäure, ebenso wie auch ihr Ester, giebt beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,2 bei 102 bis 103° unter Zersetzung schmelzende *Benzoylessigsäure*, $C_6H_5COCH_2COOH$. Das bei dem Behandeln des Dibromhydrozimmtsäureesters mit Natriumäthylat neben dem Aethoxyzimmtsäureester gewonnene, unter 10 mm Druck bei 146 bis 148° siedende Oel scheint ein Gemisch zweier Ester zu sein.

Da es bei der Verseifung Benzoylessigsäure liefert, scheint es *Diäthoxyphenylpropionsäureester* zu enthalten. — Im Weiteren wurde die Einwirkung von Natriumäthylat auf Citradibrombrenzweinsäureester untersucht. Dieser wurde aus Citraconsäureanhydrid durch Ueberführung in den bei 228 bis 230° siedenden Ester und Behandeln desselben in der Kälte mit der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung als ein unter 20 mm Druck bei 160 bis 161° siedendes Oel gewonnen. Beim Behandeln desselben ebenfalls mit einem Ueberschufs von Natriumäthylat entstand ein neutrales Oel, welches durch fractionirte Destillation in den unter 15 mm Druck bei 140° siedenden *Aethoxycitraconsäureester* und in den unter gleichem Druck bei 157° siedenden *Diäthoxybrenzweinsäureester* getrennt wurde. Die durch Verseifung des Aethoxycitraconsäureesters gewonnene *Aethoxycitraconsäure* stellt ein dickes, zähes, nicht krystallisirendes Oel dar. Ihre Salze sind mit Ausnahme des *Blei-* und *Silbersalzes* in Wasser sehr leicht löslich. Die aus dem Diäthoxybrenzweinsäureester abgeschiedene *Diäthoxybrenzweinsäure* wird ebenfalls nicht fest. Das *Silbersalz*, $C_9H_{13}O_6Ag_2$, ist eine weifse, in Wasser fast unlösliche Masse. Das *Bleisalz* ist ebenfalls in Wasser fast unlöslich. Alle anderen dargestellten Salze erwiesen sich als in Wasser leicht löslich. — Schliefslich wurde noch die Einwirkung von Natriumäthylat auf den α,β-Dibrompropionsäureestsr untersucht, und dieser Ester zu dem Ende aus Allylalkohol durch Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung, Oxydation des dabei entstehenden Productes mit Salpetersäure zu Dibrompropionsäure und Ueberführung derselben in den Ester dargestellt. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf denselben mufs ebenfalls ein Ueberschufs von Natriumäthylat angewendet werden. Man erhält als Product ein unter 9 mm Druck bei 64 bis 65° siedendes Oel, welches ein Gemisch von *Aethoxyacrylsäureester* und *Diäthoxypropionsäureester* darstellt, deren Trennung aber wegen der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht bewirkt werden konnte. *Wt.*

Johannes Thiele. Ueber Condensationsproducte der Phenylisocrotonsäure und über isomere Lactone von γ-Ketonsäuren. [Vorläufige Mittheilung] [1]). — Im Hinblick auf die Veröffentlichung von E. Erlenmeyer und Lux [2]) machte Verfasser eine vorläufige Mittheilung über seine Arbeiten über ungesättigte Verbindungen.

---

[1]) Ann. Chem. **303**, 217—222. — [2]) Ber. **31**, 2224; siehe diesen JB., S. 1871 ff.

Verfasser fand, dafs *Phenylisocrotonsäure* sich äufserst leicht mit Aldehyden und inneren Säureanhydriden zu mehrfach ungesättigten Verbindungen condensirt. So liefert sie mit Benzaldehyd die *Dibenzalpropionsäure*, $C_6H_5CH{=}CH{-}C({=}CHC_6H_5, {-}COOH)$, mit Zimmtaldehyd die *1,6-Diphenylhexatriën-3-carbonsäure*, $C_6H_5CH{=}CH{-}C({=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5, {-}COOH)$, mit Pyrocinchonsäureanhydrid unter Kohlensäureverlust ein *Lacton*, $C_{15}H_{14}O_2$, und mit Phtalsäureanhydrid ein *Lacton*, $C_{17}H_{12}O_3$, neben zwei stereoisomeren *Phtalylphenylisocrotonsäuren*. Aus der Dibenzalpropionsäure entsteht durch Einwirkung von Brom neben einem Dibromid ein bromfreies, gelbes *Lacton*, welches durch Verseifung in eine ungesättigte Ketonsäure, die *Phenacylzimmtsäure*, übergeführt wird. Diese Phenacylzimmtsäure läfst sich in die zugehörige gesättigte Säure, die *Phenacylhydrozimmtsäure*, umwandeln, welcher zwei einfach molekulare ungesättigte Lactone angehören. Das erstere, das bei 100 bis 101° schmelzende *labile Lacton*, entsteht aus der Säure beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure in der Kälte. Das zweite, das bei 67° schmelzende *stabile Lacton*, erhält man aus dem labilen Lacton durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und kann auch direct aus der Säure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in der Wärme gewonnen werden. Beide Lactone werden durch Alkalien oder kalten Bromwasserstoff-Eisessig glatt in die Phenacylhydrozimmtsäure übergeführt. Das labile Lacton erwies sich als erstes Umwandlungsproduct der γ-Ketonsäure als die β-ungesättigte Modification und das stabile Lacton als die α-ungesättigte Modification. Durch diese Auffindung eines α-ungesättigten Lactons, welches aus einer γ-Ketonsäure entstanden ist, scheint dem Verfasser die Constitution der bisher als β-ungesättigt angesehenen Lactone in Frage gestellt zu sein, da viele derselben sich hiernach möglicher Weise als α-ungesättigt erweisen werden. Eine Untersuchung der Angelicalactone und der Hydrocornicularsäure in dieser Richtung ist noch nicht abgeschlossen. Von der *Benzoylpropionsäure* wurde bis jetzt ein zweites Lacton nicht erhalten. Dagegen gab die *Desylessigsäure* mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte glatt ein neues, bei 100° schmelzendes *labiles*, wahrscheinlich β-ungesättigtes *Lacton*, welches beim Verseifen mit Kali Desylessigsäure liefert und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das schon von Klingemann [1]) gewonnene, bei 151,5° schmelzende, ebenfalls einfach molekulare *Diphenylcrotolacton* übergeht, das

[1]) Ann. Chem. 269, 134; JB. f. 1892, S. 1991 f.

jedenfalls α-ungesättigt und nicht, wie bisher angenommen wurde, β-ungesättigt ist. Hiernach sind auch die Versuche von Erlenmeyer (l. c.) über die Umwandlung des Diphenylhydroxybutyrolactons in das bei 151° schmelzende Diphenylcrotolacton etwas anders zu deuten, als dieser annimmt. Die Erlenmeyer'sche Oxysäure, $C_{16}H_{14}O_3$, welche so leicht in das bei 151° schmelzende Lacton der Desylessigsäure und in diese selbst übergeht, ist wahrscheinlich die zugehörige ungesättigte *γ-Oxysäure*. Wie die Umwandlung der α-ungesättigten Lactone resp. der zugehörigen Oxysäuren in Ketonsäuren vor sich geht, bedarf noch der Aufklärung. *Wt.*

Fr. Fichter und Alexander Bauer. Ueber die Phenyl-γ,δ-pentensäure [1]). — Die Verfasser erhielten bei der Reduction des aus Natriumbenzoylessigester und β-Jodpropionsäureester dargestellten und eine fast farblose, unter 12 mm Druck bei 200 bis 210° siedende Flüssigkeit bildenden *Benzoylglutarsäureesters*, $C_{16}H_{20}O_5$, mit Natriumamalgam in wässerig alkoholischer Lösung das Natriumsalz einer zweibasischen Oxysäure, welche selbst nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen werden konnte, die aber beim Erhitzen auf 125° unter Durchsaugen eines trockenen Luftstromes in die *δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure*, $C_{12}H_{24}O_4$, übergeht. Dieselbe krystallisirt aus Aether-Petroläther in kleinen, weifsen, bei 161° schmelzenden Drusen und liefert bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung ein gelbliches, bald erstarrendes Destillat, welches ein Gemenge von Säuren neben öligen indifferenten Körpern enthält, aus welchen letzteren kein einheitliches Product isolirt werden konnte. Das Säuregemenge liefs sich mit Hülfe der Baryumsalze trennen. Das sich zuerst ausscheidende Baryumsalz lieferte bei der Zersetzung die *Phenyl-γ,δ-pentensäure*, während aus dem leichter löslichen Baryumsalze *Benzalglutarsäure* gewonnen wurde. Die *Phenyl-γ,δ-pentensäure*, $C_6H_5-CH{=}CH-CH_2-CH_2-COOH$, welche auch schon beim Kochen der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure mit Wasser erhalten wird, krystallisirt aus Petroläther in glänzenden, bei 90 bis 91° schmelzenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in heifsem Wasser etwas, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Blättchen. Sie erwies sich als nicht identisch mit der bei 31° schmelzenden Phenyl-β,γ-pentensäure (Hydrocinnamenylacrylsäure) von Baeyer und Jackson [2]) und mit der bei 104° schmelzenden Phenyl-α,β-pentensäure von Fittig und Hoff-

[1]) Ber. 31, 2001—2004. — [2]) Ber. 13, 122; JB. f. 1880, S. 587 f.

mann[1]). Ihr *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca.2H_2O$, bildet blumenkohlartige Aggregate. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba.H_2O$, erscheint als feinkrystallinisches Pulver. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}O_2Ag$, ist ein weiſser Niederschlag. Durch Natriumamalgam Wasserstoff an die Phenyl-γ,δ-pentensäure anzulagern, gelingt nicht. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure geht sie in die normale Phenylvaleriansäure über, beim Kochen mit Natronlauge wird sie nicht verändert. Mit Brom verbindet sie sich zu der aus Petroläther in farblosen, bei 162° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Phenyl-γ,δ-dibromvaleriansäure*, $C_{11}H_{12}O_2Br_2$, und beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung giebt sie eine *Phenylbromvaleriansäure*, $C_{11}H_{13}O_2Br$, welche aus Chloroform-Petroläther in groſsen, bei 57 bis 58° schmelzenden Krystallen ausfällt, aber nicht mit der Phenyl-γ-bromvaleriansäure von Perrin[2]) identisch gefunden wurde. Die, wie oben schon erwähnt, neben der Phenyl-γ,δ-pentensäure entstehende *Benzalglutarsäure*, $C_6H_5-CH=C(COOH)-CH_2-CH_2-COOH$, krystallisirt aus Wasser in prachtvoll glänzenden, bei 177° schmelzenden Nadelbüscheln und erwies sich als identisch mit der von Fittig und Rödel[3]) beschriebenen Benzalglutarsäure. *Wt.*

Arthur Michael und John E. Bucher. Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiolsäure[4]). — Nachdem die Verfasser[5]) früher gezeigt hatten, daſs Essigsäure anhydrid auf Acetylendicarbonsäure unter Bildung des Acetoxylmaleïnsäureanhydrids einwirkt, welches beim Behandeln mit Wasser Oxalessigsäure liefert, studirten sie die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiolsäure, um auf diese Weise das β-Acetoxylzimmtsäureanhydrid und durch Zersetzung desselben mit Wasser β-Hydroxyzimmtsäure zu erhalten und zu prüfen, ob das auf diesem Wege erhaltene Product mit der Benzoylessigsäure[6]) identisch wäre. Die Reaction verlief aber in ganz anderer Weise, indem ein Naphtalinderivat entstand. Die zu den Versuchen verwendete Phenylpropiolsäure wurde durch Verseifung des $\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäureesters gewonnen, wobei es sich aber ergab, daſs hierbei stets ein Gemisch von α- und Allo-α-bromzimmtsäure entsteht, von denen nur die erstere weiter in Phenylpropiolsäure und Bromwasserstoffsäure gespalten wird. Die beiden Säuren lassen sich aber leicht trennen, und das Allo-α-

[1]) Ann. Chem. 283, 308; JB. f. 1894, S. 1505 ff. — [2]) Ann. Chem. 283, 319; JB. f. 1894, S. 1508 ff. — [3]) Ann. Chem. 282, 334; JB. f. 1894, S. 1607. — [4]) Amer. Chem. J. 20, 89—120. — [5]) Ber. 28, 2511; JB. f. 1895, S. 1213. — [6]) Perkin, Chem. Soc. J. 45, 174; JB. f. 1884, S. 1259 ff.

bromzimmtsäureanhydrid läfst sich durch Esterificirung mit Salzsäure in α-Bromzimmtsäureester überführen, welcher in fast theoretischer Ausbeute in Phenylpropiolsäure übergeht. Durch halbstündiges Kochen der so gewonnenen unreinen Phenylpropiolsäure mit Essigsäureanhydrid wurde ein Product von der Formel $C_{18}H_{10}O_3$ erhalten, welches als *1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäureanhydrid* erkannt wurde. Dasselbe bildet harte, durchsichtige, rechtwinklige, bei 230° erweichende und bei 255° schmelzende Prismen, die beim Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig sind. Beim Lösen in Alkalien verwandelt sich das Anhydrid in ein Salz, aus welchem Mineralsäuren das ursprüngliche Anhydrid wieder abscheiden. Von den so gewonnenen Salzen der 1-Phenyl-2,3-naphtalincarbonsäure, $C_{18}H_{12}O_4$, krystallisirt das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{10}O_4Na_2 . 4^1/_2 H_2O$, in weifsen, glitzernden, schief abgestumpften, prismatischen Tafeln und giebt in wässeriger Lösung nicht die für die ungesättigten Säuren charakteristische Permanganatreaction. Das *Baryumsalz*, $C_{18}H_{10}O_4Ba . 3H_2O$, bildet mikroskopische, schief abgeschnittene Prismen und das *Calciumsalz*, $C_{18}H_{10}O_4Ca . 3H_2O$, einen krystallinischen Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{10}O_4Ag_2$, stellt einen körnigen, wenig lichtempfindlichen Niederschlag dar. Der *Methyläther*, $C_{16}H_{10}(COOCH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 118 bis 120° schmelzenden, in Methyl- und Aethylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff in der Hitze leicht, in heifsem Aether weniger leicht löslichen Prismen. Bei einigen Versuchen wurde bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiolsäure als Zwischenproduct ein *Körper* $C_{11}H_8O_3$ in Gestalt eines Oels erhalten, welcher augenscheinlich ein Gemisch von Essigsäure- und Phenylpropiolsäureanhydrid darstellt und die Formel $C_6H_5-C{\equiv}C-CO-O-OC-CH_3$ besitzt. Beim Erhitzen des 1-Phenyl-2,3-naphtalincarbonsäureanhydrids mit Anilin auf 100° wurde ein *Körper* $C_{18}H_{10}O_3 . NH_2C_6H_5$ in durchsichtigen, unter Zersetzung bei 194° schmelzenden, in Alkohol etwas, in Wasser nicht löslichen Krystallen gewonnen, der aber nicht das Anilid der Säure $C_{16}H_{10}(COOH)_2$ darstellt, da er von wässeriger Natronlauge nicht gelöst, sondern zersetzt wird. Bei der Reduction des 1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäureanhydrids (20 g), welche in einer Lösung von 8 g Aetznatron in 800 ccm Wasser mit 800 g 4 proc. Natriumamalgam vorgenommen wurde, entstand eine *Säure* $C_{18}H_{16}O_4$, welche weifse Krystalle bildet und deren Schmelzpunkt beim langsamen Erhitzen bei 195 bis 198°, beim rascheren Erhitzen bei 200 bis 202° bestimmt wurde. Die Säure ist in Aceton und Essigäther leicht, in kaltem Wasser schwer, in Tetrachlor-

kohlenstoff und Benzol nicht löslich, und ihre wässerige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Baryum-, Calcium- und Mercurichlorid weifse, krystallinische Niederschläge, mit Silbernitrat ein weifses, krystallinisches *Silbersalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 170° wird die Säure $C_{18}H_{16}O_4$ in ihr *Anhydrid*, $C_{18}H_{14}O_3$, übergeführt, welches eine weifse, krystallinische, bei 145 bis 150° schmelzende Masse darstellt und sich in der Wärme in kaustischen Alkalien löst, aus welchen Lösungen es durch Mineralsäuren wieder ausgefällt wird. Diese Säure $C_{18}H_{16}O_4$ ist mit der β-Truxillsäure von Liebermann[1]) nicht allein isomer, sondern gleicht ihr in ihren Eigenschaften auch sehr, wenn sie auch nicht mit ihr identisch ist, was durch ihr Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bewiesen wurde. Bei der Reduction des 1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäureanhydrids mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entstand ein *Lacton*, $C_{18}H_{12}O_2$, in Gestalt eines weifsen, krystallinischen, ohne Zersetzung bei 135 bis 137° schmelzenden, neutralen Körpers, und bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde eine *Säure* $C_{16}H_{10}O_8 = C_{12}H_6(COOH)_4$ gewonnen, die eine weifse, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, Alkohol und Essigester leicht, in Benzol, Essigsäure, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff fast nicht lösliche, bei 280° noch nicht schmelzende Masse darstellt. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_6(COOAg)_4$, bildet einen weifsen Niederschlag, das *Baryumsalz*, $C_{16}H_6O_8Ba_2 . 8 H_2O$, einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, das *Calciumsalz* einen in Wasser löslichen und das *Bleisalz* einen in Wasser unlöslichen Niederschlag. Der *Methyläther*, $C_{12}H_6(COOCH_3)_4$, krystallisirt in grofsen, durchsichtigen, bei 130 bis 133° schmelzenden, in Aethyl-, Methylalkohol, Choroform und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslichen Rhomboëdern. Der *Benzylester*, $C_{12}H_6(COOCH_2C_6H_5)_4$, stellt eine weifse, krystallinische, bei 114 bis 118° schmelzende Verbindung dar. Das durch dreistündiges Erhitzen der Säure $C_{12}H_6(COOH)_4$ mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 150 bis 170° gewonnene *Anhydrid*, $C_{12}H_6[(CO)_2O]_2$, ist ein hellgelber, krystallinischer Körper. Beim Erhitzen ihres Baryumsalzes mit dem doppelten Gewicht trockenen Aetzbaryts liefert die Säure $C_{12}H_6(COOH)_4$ bei 71° schmelzendes *Diphenyl*, $C_{12}H_{10}$, woraus sich ergiebt, dafs die Säure $C_{12}H_6(COOH)_4$ ein Tetracarboxylderivat dieses Kohlenwasserstoffes ist. Neben

[1]) Ber. 21, 2342; 22, 124, 2240; JB. f. 1888, S. 2251 ff.; f. 1889, S. 1839 ff.

der oben beschriebenen Säure $C_{12}H_6(COOH)_4$ entsteht bei der Oxydation des 1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäureanhydrids mit Kaliumpermanganat noch eine zweite Säure von der gleichen Formel $C_{12}H_6(COOH)_4$, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und gelingt die Trennung der beiden Säuren vermittelst ihrer Baryumsalze, indem das Baryumsalz der amorphen Säure in Wasser leicht, das Baryumsalz der krystallisirten Säure darin schwer löslich ist. Die amorphe Säure giebt mit Magnesium-, Lithium-, Strontium-, Calcium- und Zinkcarbonatlösungen stets lösliche, amorphe Salze. Ihr *Silbersalz*, $C_{12}H_6(COOAg)_4$, erscheint als fast weifser, körniger Niederschlag. Ihr in Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther löslicher, in Petroläther unlöslicher *Methyläther*, $C_{12}H_6(COOCH_3)_4$, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden und zersetzte sich bei der Destillation im Vacuum. Beim Erhitzen ihres Baryumsalzes mit Aetzbaryt gab auch diese Säure *Diphenyl*, und sind beide Säuren demnach wahrscheinlich Diphenyltetracarbonsäuren. Schliefslich wurde noch der Kohlenwasserstoff aus der 1-Phenyl-2,3-naphtalindicarbonsäure resp. ihrem Anhydrid durch Erhitzen des Baryumsalzes mit Aetzbaryt dargestellt, und er erwies sich als das von Möhlau und Berger[1]) beschriebene *α-Phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{12}$. Bezüglich der an diese hier beschriebenen Versuche geknüpften theoretischen Schlufsfolgerungen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Wt.

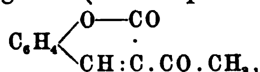
Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

E. Knövenagel. Ueber eine Darstellungsweise der Alkyliden-Acetessigester[2]). — Verfasser hat früher[3]) gezeigt, dafs Benzaldehyd und Acetessigester durch den Einflufs der Basen nur bei niederen Temperaturen (unter — 5°) zu gleichen Molekülen unter Wasseraustritt zum Benzylidenacetessigester zusammentreten, dafs dagegen bei nur 20 bis 30° höherer Temperatur 1 Mol. Benzaldehyd stets mit 2 Mol. Acetessigester reagirt unter Bildung des Benzylidenbisacetessigesters. Diese Reactionen lassen sich verallgemeinern; auch mit anderen, sowohl aromatischen als auch fetten Aldehyden erhält man bei höheren Temperaturen 1,5-Diketone, bei niederen Temperaturen Alkylidenacetessigester. Zur

---

[1]) Ber. 26, 1198; JB. f. 1893, S. 1041. — [2]) Ber. 31, 730—737. — [3]) Ber. 29, 172; JB. f. 1896, S. 849.

Darstellung der letzteren werden gleiche Moleküle Aldehyd und Acetessigester bei niederen Temperaturen (— 15 bis — 10°) mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. *Cuminylidenacetessigester*, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH : C(CO . CH_3) . CO_2C_2H_5$, aus Cuminol und Acetessigester, bildet ein Oel vom Siedep. 198° bei 10 mm Druck und liefert mit Acetessigester unter dem Einfluſs von Piperidin den Cuminylidenbisacetessigester vom Schmelzp. 131°. — *m-Nitrobenzylidenacetessigester* bildet Krystalle vom Schmelzp. 110° und ist identisch mit dem von Biginelli[1]) durch dreistündiges Kochen gleicher Moleküle Acetessigester, m-Nitrobenzaldehyd und Harnstoff unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure als Nebenproduct erhaltenen m-Nitrobenzalacetessigester (Schmelzp. 112°). — *Acetylcumarin*,



aus Salicylaldehyd und Acetessigester, schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt, bei 120° (nach Rap, Schmelzp. 123 bis 124°), ist fast unlöslich in kaltem, löslich in heiſsem Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heiſsem Ligroin, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in heiſsem Benzol, löst sich in verdünnter Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt; beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbade spaltet es Salicylaldehyd ab. Das *Phenylhydrazon des Acetylcumarins*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 186°, ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in heiſsem Alkohol, Benzol und Eisessig; es löst sich in heiſser concentrirter Salzsäure mit blutrother Farbe, beim Erkalten scheiden sich hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 152° aus; mit heiſser Natronlauge bildet das Hydrazon ein Natriumsalz, welches in weiſsen, hygroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 160° krystallisirt. Das *Oxim des Acetylcumarins*, $C_{11}H_9O_3N$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 206°, ist in Ligroin, in kaltem Wasser und Eisessig unlöslich, löslich in heiſsem Eisessig, Alkohol und Benzol. — *Furfurylidenacetessigester*, aus Furfurol und Acetessigester, bildet eine hellgelbe, langsam erstarrende Flüssigkeit, schmilzt bei 62° und siedet bei 172° unter 10 mm Druck (nach Claisen und Matthews Siedep. 188 bis 199° unter 30 mm Druck). — *Cinnamylidenacetessigester*, $C_6H_5 . CH : CH . CH : C(CO . CH_3) . CO_2C_2H_5$, aus Zimmtaldehyd und Acetessigester, bildet ein gelbliches, dünnflüssiges Oel vom Siedep. 213 bis 214° bei 17 mm Druck und liefert mit einem weiteren

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 371.

Molekül Acetessigester unter Zusatz von Piperidin Cinnamylidenbisacetessigester vom Schmelzp. 160°. — *Aethylidenacetessigester*, aus Acetessigester und Acetaldehyd, bildet eine leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit und siedet unter 20 mm Druck bei 107°, unter 15 mm bei 101°, unter 11 mm bei 96°, unter 9 mm bei 94°. — *Isobutylidenacetessigester* siedet unter 12 mm Druck bei 118 bis 124° und liefert beim Kochen mit Natronlauge neben Essigsäure *Isobutylidenessigester*, $C_8H_{14}O_2$ (farbloses Oel von kümmelartigem Geruch), welcher bei 155° siedet und bei der Verseifung mit Kalilauge eine Säure vom Schmelzp. 65° (Isobutylidenessigsäure?) liefert. — *Isoamylidenacetessigester*, aus Acetessigester und Isovaleraldehyd, siedet unter 9 mm Druck bei 136 bis 138°, spec. Gew. 0,9623 bei 21,5°; liefert mit Acetessigester Isoamylidenbisacetessigester vom Schmelzp. 134°, welcher durch Wasserabspaltung zum Theil in Methyl-1-isobutyl-3-dicarboxäthyl-2,4-cyklohexenon-5 (Siedep. 175° bei 10 mm) übergeht. — *Oenanthylidenacetessigester*, $C_6H_{13}.CH:C(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$, Siedep. 145° unter 10 mm Druck, spec. Gew. 0,9647 bei 21°, liefert mit Acetessigester und Piperidin in Folge intramolekularer Wasserabspaltung das Methyl-1-hexyl-3-dicarboxäthyl-2,4-cyklohexenon-5.

Min.

G. Massol. Thermochemische Studie über die saure Function der drei Oxybenzoësäuren. Einfluſs des Phenolhydroxyls [1]). — Da aus den von Berthelot und Werner [2]) bestimmten Neutralisationswärmen der drei *Oxybenzoësäuren* durch Aetznatron hervorzugehen scheint, daſs die *Salicylsäure* eine schwächere Säure ist, wie ihre beiden isomeren, da bei ihr die Phenolfunction nicht vorhanden zu sein scheint, welche bei der *m*- und *p-Oxybenzoësäure* beim Zusatz des zweiten Moleküls Aetznatron durch 8 Cal. zum Ausdruck kommt, hat Verfasser die Bildungswärmen der Natriumsalze der drei Oxybenzoësäuren in festem Zustande bestimmt. Dieselben betragen für das benzoësaure Natrium + 17,40 Cal., für das o-oxybenzoësaure (salicylsaure) Natrium + 19,15 Cal., für das m-oxybenzoësaure Natrium + 17,77 Cal., für das p-oxybenzoësaure Natrium + 17,79 Cal., und es wird aus ihnen ersichtlich, daſs die Salicylsäure nicht nur nicht eine schwächere Säure ist wie ihre beiden isomeren, sondern daſs die sauren Eigenschaften der Benzoësäure durch das in Orthostellung befindliche Phenolhydroxyl in der Salicylsäure um 2 Cal. verstärkt

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 249—250. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 146, 148, 167; JB. f. 1885, S. 172; f. 1886, S. 222.

werden, während das in m- oder p-Stellung befindliche, also dem Carboxyl fernere, Hydroxyl, einen bei beiden Säuren gleichen, nur schwachen Einfluſs von 0,4 Cal. ausübt. Die gleichen Beobachtungen hat Verfasser [1]) schon früher bei den drei Phtalsäuren und drei Nitrobenzoësäuren gemacht. *Wt.*

G. Massol. Bildungswärme des m- und p-oxybenzoësauren Natriums [2]). — Verfasser hat die Lösungswärmen der neutralen, wasserfreien Natriumsalze der m- und p-Oxybenzoësäure in Wasser bestimmt und dieselben für das *m-oxybenzoësaure Natrium* zu + 0,26 Cal. und für das *p-oxybenzoësaure Natrium* zu + 0,32 Cal. gefunden. Daraus wurden die Bildungswärmen der festen Natriumsalze, und zwar die Bildungwärme des festen *m-oxybenzoësauren Natriums* zu + 17,77 Cal. und die des festen *p-oxybenzoësauren Natriums* zu + 17,79 Cal. berechnet. Da die Bildungswärme des festen benzoësauren Natriums + 17,4 Cal. beträgt, so haben die m- und die p-Oxybenzoësäure fast die gleichen sauren und nur unmerklich stärkere saure Eigenschaften wie die Benzoësäure. *Wt.*

H. Limpricht. Ueber die Verbindungen aus Benzoylchlorid oder Phtalylchlorid und den Estern der drei Oxybenzoësäuren [3]). — Verfasser fand bei der Untersuchung der aus m- und p-Oxybenzoësäure mit Benzoylchlorid und Phtalylchlorid, sowie der aus Salicylsäure und Phtalylchlorid entstehenden Verbindungen als wesentlichen Unterschied im Verhalten dieser Säurechloride gegen die Ester der drei Oxybenzoësäuren, daſs das Chlor des Säurechlorids aus der o-Oxybenzoësäure Wasserstoff des Benzolkerns herausnimmt, daſs dagegen bei der m- und p-Oxybenzoësäure der Wasserstoff des Phenolhydroxyls mit dem Chlor des Säurechlorids als Salzsäure austritt. Die Darstellung der Verbindungen aus Benzoylchlorid bezw. Phtalylchlorid mit den Estern der m- und p-Oxybenzoësäure geschah in der Weise, daſs das Säurechlorid mit dem Oxybenzoësäureester und Schwefelkohlenstoff vermischt, mit Aluminiumchlorid erwärmt und das Product dann, wie früher angegeben [4]), weiter verarbeitet wurde. Der auf solche Weise dargestellte *Benzoyl-m-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-OCOC_6H_5, COOC_2H_5)$, ist schon früher von Nagel [5]) dargestellt und beschrieben. Der *Phtalyl-m-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4[-CO-\overline{O, -C}=(OC_6H_4COOC_2H_5)_2]$, wird aus ätherischer Lösung in

[1]) JB. f. 1894, S. 817 u. 1478 f. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 250—251. — [3]) Ann. Chem. 303, 274—289. — [4]) Daselbst 290, 164; JB. f. 1896, S. 1307 ff. — [5]) Ann. Chem. 290, 170; JB. f. 1896, S. 1307 ff.

kleinen, farblosen, keilförmigen, triklinen, bei 66° schmelzenden, in Petroläther sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen erhalten. Der *Benzoyl-p-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-OCOC_6H_5, -COOC_2H_5)$, bildet schöne, farblose, monokline, bei 89° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Der *Phtalyl-p-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4[-CO-O, -C(OC_6H_4COOC_2H_5)_2]$, stellt schöne, wasserklare, tafelförmige, rhombische, bei 97° schmelzende, in Petroläther kaum, in Weingeist und Aether leicht lösliche Krystalle dar. Der aus m-Amidobenzoësäureester, Benzoylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid dargestellte *Benzoyl-m-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-NHCOC_6H_5, -COOC_2H_5)$, krystallisirt aus Weingeist in weifsen, kugeligen, oft mit atlasglänzenden, weifsen Nadeln besetzten, bei 114° schmelzenden, in Benzol leicht, in Aether schwerer löslichen Aggregaten. Der *Phtalyl-m-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4[-CO-O, -C(HNC_6H_4COOC_2H_5)_2]$, erscheint als weifser, flockiger, aus mikroskopischen Kryställchen bestehender, bei 191° schmelzender, in Benzol, Weingeist und Aether schwer, in Petroläther kaum löslicher Niederschlag. Der *Benzoyl-p-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-NHCOC_6H_5, -COOC_2H_5)$, wird aus dem durch Reduction des p-Nitrobenzoësäureesters mit Schwefelammonium dargestellten und aus ätherischer Lösung sich in säulenförmigen, rhombischen, zu Rosetten vereinigten, bei 89° schmelzenden Krystallen abscheidenden *p-Amidobenzoësäure-Aethyläther* erhalten und krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 148° schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether weniger, in Petroläther kaum löslichen Blättchen. Der *Phtalyl-p-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4[-CO-O, -C(HNC_6H_4COOC_2H_5)_2]$, scheidet sich aus seiner Lösung in Essigäther in glimmerartigen, stark glänzenden, bei 188° schmelzenden, in Weingeist, Aether und Essigäther leicht löslichen Krystallen ab. Die bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von 1 Mol. Phtalylchlorid und 1 Mol. des p-Amidobenzoësäure-Aethyläthers entstehende *Verbindung*, $C_6H_4[-CO-O, -C{=}NC_6H_4COOC_2H_5]$, bildet kleine, farblose, einseitig gerundete Krystalle. Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Salicylsäureester erhält man ein Gemisch von mehreren Producten, deren Trennung am besten in folgender Weise gelingt: Zu einer Mischung von Phtalylchlorid (60 g), Salicylsäure-Methyläther (94 g) und Schwefelkohlenstoff (220 g) wird nach und nach Aluminiumchlorid (80 g) hinzugegeben, das

Gemisch dann drei Stunden gelinde erwärmt und nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillat findet sich neben Schwefelkohlenstoff noch ziemlich viel unangegriffener Salicylsäure-Methyläther. Der harzige Rückstand wird zerrieben und zuerst mit Aether extrahirt, welcher *Phtaloylsalicylsäure* und eine bei 115° schmelzende *Verbindung* aufnimmt, und dann mit Sodalösung ausgekocht, welche wieder *Phtaloylsalicylsäure* löst. Der jetzt noch hinterbleibende Rückstand wird aus Weingeist umkrystallisirt, wobei hauptsächlich der *Methyläther des Disalicylsäurephtalids* gewonnen wird. Alle diese Verbindungen zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen Alkalien, sie lösen sich nämlich darin mit intensiv rother Farbe auf, welche aber bald, und besonders schnell beim Erwärmen, wieder verschwindet. Die *Phtaloylsalicylsäure*, $C_6H_4[-COC_6H_3(-OH, -COOH), -COOH]$, erscheint theils in gedrungenen, monosymmetrischen Krystallen, theils in blumenkohlartigen Aggregaten von rein weifser Farbe, schmilzt bei 244° und ist in Weingeist und Eisessig leicht, in Wasser und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform nicht löslich. Das *Baryumsalz*, $C_{15}H_8O_6Ba$, bildet röthlich gefärbte, sehr spitze Krystalle, das *Silbersalz*, $C_{15}H_8O_6Ag_2$, mikroskopische, krystallinische Warzen. Der *Methyläther des Disalicylsäurephtalids*, $C_6H_4[-CO-O, -C(C_6H_3[-OH, -COOCH_3])_2]$, stellt, aus Weingeist krystallisirt, wasserklare, aus Blättchen mit rhombischem oder keilförmigem Umrifs bestehende, bei 171° schmelzende, in Wasser nicht, in Aether etwas schwer, in Weingeist und Benzol leicht lösliche Krystalle dar. Der durch Einwirkung von Phtalylchlorid und Aluminiumchlorid auf den Salicylsäure-Aethyläther gewonnene *Aethyläther des Disalicylsäurephtalids*, $C_6H_4[-CO-O, -C(C_6H_3[-OH, -COOC_2H_5])_2]$, bildet farblose, säulenförmige, bei 144° schmelzende Krystalle. Das *Disalicylsäurephtalid*, $C_6H_4[-CO-O, -C(C_6H_3[-OH, -COOH])_2]$, welches durch Verseifung seines oben beschriebenen Methyläthers mit Natronlauge erhalten wird, krystallisirt aus Weingeist in feinen, farblosen, verfilzten, bei 276° unter Aufschäumen schmelzenden, in Weingeist und Eisessig leicht, in Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer oder gar nicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz* stellt ein fast farbloses, aus mikroskopischen Kügelchen bestehendes Pulver, das *Silbersalz* einen weifsen, sich leicht schwärzenden Niederschlag dar. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 190° zerfällt das Disalicyl-

säurephtalid in Phtalsäure, Phenol und Kohlensäure. Die beim 12 stündigen Erhitzen des Disalicylsäurephtalids mit alkoholischem Ammoniak und Zinkstaub entstehende *Disalicylsäure-o-toluylsäure*, $C_6H_4[-COOH, -CH(C_6H_3[-OH, -COOH])_2]$, wurde stets nur in Form eines amorphen Pulvers erhalten, das bei 145° erweicht und bei 152° in eine feste, undurchsichtige, erst bei 251° wieder schmelzende Masse umgewandelt wird. Das *Baryumsalz* erscheint als weifses, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver. Bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak liefert der Methyläther des Disalicylsäurephtalids ebenfalls ein weifses Pulver, das bei 147° schmilzt, und nach dem Festwerden erst wieder zwischen 180 und 190° schmilzt und in Alkohol und Aether, sowie in den Alkalicarbonaten leicht, in Benzol aber nicht löslich ist. Die, wie oben schon erwähnt, neben der Phtaloylsalicylsäure gewonnene, bei 115° schmelzende *Verbindung* scheidet sich aus weingeistiger Lösung in schwach gelb gefärbten, spiefsförmigen, in Alkohol und Aether löslichen, in Wasser und den Alkalien unlöslichen Krystallen ab. Ihre Constitution ist noch nicht aufgeklärt. *Wt.*

F. A. Genth jr. Nachweis von Salicylsäure in Nahrungsmitteln. Vorläufige Mittheilung [1]). — Verfasser machte darauf aufmerksam, dafs die jetzt allgemein zur Verwendung kommende, zuerst von G. Krause angegebene und von McElroy genau beschriebene Methode zur Prüfung von Nahrungsmitteln auf *Salicylsäure*, welche darin besteht, dafs die Masse in einem Mörser mit Phosphorsäure verrieben, mit Wasser versetzt, durch ein Tuch geprefst wird, 50 bis 75 ccm der Flüssigkeit dann destillirt und nach einander Mengen von je 5 ccm des Destillats für sich aufgefangen und mit Eisenchlorid geprüft werden, keine vollständig sichere ist, da von ihm untersuchte Fruchtsäfte und Marmeladen, welche absolut frei von Salicylsäure und anderen Präservirungsmitteln waren, bei der Untersuchung nach dieser Methode eine ähnliche Farbenreaction gaben, wie die Salicylsäure. *Wt.*

Edward Kremers und Martha M. James. Ueber das Vorkommen von Salicylsäure-Methyläther [2]). — Nach den Mittheilungen der Verfasser ist das Vorkommen von *Salicylsäure-Methyläther* bis jetzt in folgenden Pflanzen nachgewiesen worden: Betula lenta L.; Lindera benzoïn. Meifsner; Spiraea ulmaria L.; Erythroxilon coca Lam.; Polygala senega L.; Polygala senega L.

---

[1]) J. Frankl. Inst. 145, 228—229. — [2]) Pharmaceutical Review 16, 100—105; Ref. Chem. Centr. 69, I, 991—992.

var. latifolia Torrey und Gray; Polygala Baldwinii Nutt.; Polygala variabilis H. B. K. = albiflora D. C.; Polygala oleifera; Polygala javana D. C.; Polygala serpillacea Weihe = Polygala depressa Wenderoth; Polygala calcarea F. Schultz; Polygala vulgaris L.; Hypopitys multiflora Scop. = Monotropa hypopitys L.; Gaultheria procumbens L.; Gaultheria fragrantissima Wall. = Gaultheria punctata Blume = Gaultheria Leschenaultii und Gaultheria leucocarpa Blume. *Wt.*

Edward Kremers und Martha M. James. Ueber die volumetrische Bestimmung von Salicylsäure-Methyläther [1]). — Die Verfasser haben die von Ewing [2]) vorgeschlagene Methode zur volumetrischen Bestimmung von *Salicylsäure-Methyläther* dahin modificirt, dafs sie eine genau gewogene Menge des Esters durch fünf Minuten langes Kochen mit einer bekannten Menge Normal-Kalilauge verseifen und die unverbrauchte Menge der Kalilauge durch Zurücktitriren mit Normal-Salzsäure bestimmen. Die zur Verseifung verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge geben, mit 0,152 multiplicirt, die Menge des Esters in Grammen an. Auch die von Messinger und Vortmann [3]) für Phenole vorgeschlagene Methode der Titration mit Jod kann zur Bestimmung des *Salicylsäure-Methyläthers* verwendet werden. Die abgewogene Estermenge (etwa 5 g) wird mit 7 Mol. Aetzkali verseift und die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 500 ccm verdünnt. Von dieser Lösung werden 10 ccm erhitzt, mit etwa 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung geschüttelt und nach dem Erkalten wieder auf 500 ccm verdünnt. In 100 ccm dieser Lösung wird der Ueberschufs an Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung bestimmt. Die hieraus berechnete, für die 100 ccm der Lösung verbrauchte Menge Jodlösung giebt, mit 0,631825 = ($^1/_{50} \times {}^1/_5 \times 0{,}0025273$) multiplicirt, die Menge des Esters in Grammen an. Für die Berechnung des Factors ist zu Grunde gelegt, dafs 1 Mol. Ester 6 At. Jod verbraucht. *Wt.*

Adrian. Ueber das Methylsalicylat [4]). — Verfasser hat das *Methylsalicylat* im Hinblick auf seine therapeutische Verwendung, bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften und seiner Verfälschungen im Handel untersucht. Er fand, dafs der reine *Salicylsäure-Methyläther* bei 220 bis 223° siedet und ein specifisches Gewicht von 1,15 bis 1,20 bei 15° besitzt. Er ist

---

[1]) Pharmaceutical Review 16, 130—133; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1070. — [2]) Proceedings of Am. Pharm. Association 40, 196. — [3]) Ber. 23, 2753; JB. f. 1890, S. 2495 f. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 422—424.

in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich und färbt sich in verdünnter, wässeriger Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid violett. Er ist eine wirkliche Säure, indem er mit Kali ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz liefert. Beim Erhitzen mit Kalilauge im Ueberschuſs wird er in Methylalkohol und Salicylsäure zersetzt. Bei der Einwirkung von concentrirtem Ammoniak (5 bis 6 Vol.) auf Salicylsäure-Methyläther (1 Vol.) entsteht Salicylamid. Der Siedepunkt und das specifische Gewicht sind besonders wichtige Merkmale für die Reinheit des Methylsalicylates, welches oft mit Methyl- bezw. Aethylalkohol verfälscht wird, deren Vorhandensein aber das specifische Gewicht und den Siedepunkt merklich herabdrückt. Von dem natürlichen *Wintergrünöl* unterscheidet sich der künstliche Salicylsäure-Methyläther durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Vermischt man gleiche Volumina Salicylsäure-Methyläther und concentrirter Schwefelsäure, so tritt weder eine Temperaturerhöhung noch eine Färbung der Mischung ein. Mischt man aber natürliches, bei 220 bis 222° siedendes, das sogenannte Gaultherylen enthaltende Wintergrünöl mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht sofort eine rothe, in Rothbraun übergehende Färbung. *Wt.*

C. Schuyten. Ueber die Doppelsalicylate von Metall und Antipyrin. II. und III. Mittheilung[1]). — Verfasser hat seine Untersuchungen[2]) über die Doppelsalicylate von Metall und Antipyrin fortgesetzt. Das *Doppelsalicylat von Kupfer und Antipyrin*, $C_{11}H_{12}N_2O.[C_6H_4(OH)COO]_2Cu$, welches beim Versetzen eines Gemisches von Natriumsalicylat (2 Mol.) und Antipyrin (1 Mol.) in wässeriger Lösung mit Kupfersulfat (1 Mol.) entsteht, krystallisirt aus sehr verdünnter Lösung in sternförmig angeordneten, tief grünen, bei 192° (uncorr.) schmelzenden, anscheinend rhombischen Krystallen. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Benzol und Toluol, seine wässerige Lösung giebt die gewöhnlichen Kupferreactionen. Doppelsalicylate von Antipyrin mit Silber bezw. Gold bezw. Quecksilber zu erhalten, gelang nicht. Das beim Behandeln eines Gemisches von Natriumsalicylat und Antipyrin in wässeriger Lösung mit Zinkchlorid bezw. Zinksulfat entstehende *Doppelsalicylat von Zink und Antipyrin*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2.[C_6H_4(OH)COO]_2Zn$, bildet schöne, weiſse, bei 75 bis 76° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzende, in Chloroform ziemlich leicht, in Wasser, Benzol

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 836—849; 36, 172—187. — [2]) Daselbst [3] 34, 933; JB. f. 1897, S. 2402 f.

und Toluol in der Wärme mäfsig, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt die gewöhnlichen Reactionen der Zinksalze. Das in analoger Weise dargestellte *Doppelsalicylat von Cadmium und Antipyrin*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 . [C_6H_4(OH)COO]_2Cd$, erscheint in glänzenden, durchsichtigen, in Wasser wenig, in Benzol und Toluol etwas mehr löslichen, unter Zersetzung bei 95° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Seine wässerige Lösung zeigt, wie die der anderen hier beschriebenen Doppelsalicylate, saure Reaction und die gewöhnlichen Reactionen der Cadmiumsalze. Das in derselben Weise erhaltene *Doppelsalicylat von Magnesium und Antipyrin*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 . [C_6H_4(OH)COO]Mg . 2H_2O$, scheidet sich erst beim Eindunsten der Lösung ab und krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Körnchen, aus Alkohol in Tafeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 126 bis 127° (uncorr.) und ist in Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich. Das *Doppelsalicylat von Mangan und Antipyrin*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 . [C_6H_4(OH)COO]_2Mn . 2H_2O$, bildet, aus Wasser krystallisirt, mikroskopische, tetragonale, prismatische Nadeln, aus Alkohol krystallisirt, schöne, fächerartig angeordnete Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 113 bis 114° (uncorr.) und ist in Wasser und Alkohol am leichtesten löslich. Das *Doppelsalicylat von Blei und Antipyrin*, $C_{11}H_{12}N_2O . [C_6H_4(OH)COO]_2 . Pb$, entsteht beim Versetzen eines Gemisches von Natriumsalicylat und Antipyrin in wässeriger Lösung mit einer ebenfalls wässerigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Bleiacetat, so lange noch ein Niederschlag sich bildet. Es ist ein weifser, amorpher Niederschlag, wurde aber einmal auch in rosettenförmig angeordneten Nadeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 48 bis 50° (uncorr.) und ist in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast nicht löslich. Doppelsalicylate von Antipyrin mit Chrom, Aluminium, Uranyl und Wismuth zu erhalten, gelang nicht. *Wt.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylacet-p-phenetidid. [D. R.-P. Nr. 98707][1]). — *Salicylessigsäure*, $C_6H_4(COOH).(OCH_2COOH)$, wird mit p-Phenetidin auf etwa 120° erhitzt, bis eine gezogene Probe sich in kohlensauren Alkalien eben völlig klar auflöst (längeres Erhitzen erzeugt unlösliches Diphenetidid der Salicylessigsäure). Das gebildete *Salicylacet-p-phenetidid*, $(CO_2H)C_6H_4 . OCH_2CO . NH . C_6H_4 . O . C_2H_5$, kry-

---

[1]) Patentbl. 19, 642.

stallisirt in Nadeln, welche bei 182° schmelzen. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether schwer, in heifsem Alkohol leichter auf und wird beim Erwärmen mit Alkalien in seine Componenten zerlegt. Das Präparat, sowie sein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz wirken bei Ischias besonders günstig. *Sd.*

J. Rosenberg in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Tribromsalols vom Schmelzp. 195°. [D. R.-P. Nr. 96105][1]). — Zur Herstellung des neuen *Tribromsalols* werden 3,5-Dibromsalicylsäure oder deren Aether bei 190 bis 210° mit p-Bromphenol unter Anwendung der gewöhnlichen Condensationsmittel (Phosphoroxychlorid) zusammengeschmolzen. *Sd.*

P. R. Moale. Ueber p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure und einige ihrer Derivate[2]). — Verfasser stellte die *p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH, \underset{[2]}{-SO_3H}, \underset{[3]}{-OCH_3}) . 2^1/_2 H_2O$, dar, ausgehend von der p-Toluidin-o-sulfosäure, durch Ueberführung derselben nach den Angaben von Parks[3]) in die Diazoverbindung und dieser durch Kochen mit absolutem Methylalkohol in die p-Methoxy-o-toluolsulfosäure, Umwandlung derselben in das Sulfochlorid und dieses in das Sulfonamid, welches letztere schliefslich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das *Sulfinid*, $C_6H_4(-OCH_3, -CO-NH, -SO_2)$, und das *saure Kaliumsalz der p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure*, $C_6H_4(-OCH_3, -SO_3K . H_2O, -COOH)$, übergeführt wurde. Aus beiden läfst sich die freie p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure erhalten, aus dem Sulfinid durch Kochen desselben mit Wasser (8 Thln.) und concentrirter Salzsäure (1 Thl.), aus dem sauren Kaliumsalze durch Umwandlung desselben vermittelst Phosphorpentachlorids in das Säurechlorid, $C_6H_3(-COCl, -SO_2Cl, -OCH_3)$, und Zersetzen desselben durch Kochen mit Wasser. Die so gewonnene *p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in langen, durchsichtigen, farblosen, bei 104° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_3(-COOH, -SO_3K, -OCH_3) . H_2O$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger löslich. Das *saure Calciumsalz*, $[C_6H_3(-OCH_3, -SO_3, -COOH)]_2Ca . 4 H_2O$, ist in Wasser äufserst leicht löslich. Das neutrale *Calciumsalz*, $C_6H_3(-OCH_3, -SO_3, -COO)Ca . 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt in feinen, in Wasser äufserst leicht löslichen Tafeln. Das *saure Magnesiumsalz*, $[C_6H_3(-OCH_3, -SO_3, -COOH)]_2Mg . 3 H_2O$, bildet feine, weifse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Das *neutrale*

---

[1]) Patentbl. 19, 226; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2018. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 288—298. — [3]) Daselbst 15, 320; JB. f. 1893, S. 1907 f.

Magnesiumsalz, $C_6H_3(OCH_3, -SO_3, -COO)Mg$, ist ebenfalls in Wasser äufsert leicht löslich. Das *saure Bleisalz*, $[C_6H_3(-OCH_3, -SO_3, -COO)]_2Pb . 4^1/_2 H_2O$, krystallisirt in feinen, weifsen, in Wasser äufserst leicht, in Alkohol nicht löslichen Nadeln, und das *neutrale Bleisalz*, $C_6H_3(-OCH_3, -SO_3, -COO)Pb . 4 H_2O$, in kurzen, feinen, weifsen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Beim Erhitzen über 145° scheint die p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure unter Wasserabgabe in das *Anhydrid* überzugehen, welches anscheinend in feinen Nadeln sublimirt. Wird die Säure mit 2 Mol. Resorcin bei 110 bis 115° unter stetem Umrühren geschmolzen, so erhält man *p-Methoxysulfonfluoresceïn*, $C_6H_3[-OCO_3, -SO_2, -C(C_6H_3[OH_2)_2-O]$, welches durch Lösen der Schmelze in Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure, sorgfältiges Auswaschen mit Wasser und Trocknen anfangs im Vacuum und dann zwischen Papier so in Form einer braunrothen, amorphen Masse gewonnen wird. Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber mit schöner rothgrüner Fluorescenz in Alkali, aus welcher Lösung es durch Salzsäure als braunrothe, körnige Masse ausgefällt wird. Die in analoger Weise dargestellte *Orcinverbindung* konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Schliefslich wurde noch versucht, zwei Phenolreste in die p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure einzuführen, aber die hierbei entstehende Phenolverbindung wurde ebenfalls nicht in reinem Zustande erhalten. *Wt.*

A. Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von p-Amido-m-oxybenzoësäureestern aus p-Nitro-m-oxybenzoësäure. [D. R.-P. Nr. 97335] [1]). — Zur Gewinnung der *Ester der p-Amido-m-oxybenzoësäure* reducirt und verestert man die p-Nitro-m-oxybenzoësäure oder man stellt zuerst den Ester dar, und reducirt diesen zum Amidooxyester. Der Methylester schmilzt bei 91°, der Aethylester, wie schon bekannt, bei 84°. Beide Ester wirken als Anästhetica. *Sd.*

A. Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern. [D. R.-P. Nr. 97333] [2]). — Die *Ester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure* besitzen die Eigenschaft, locale Unempfindlichkeit hervorzurufen und dabei nicht zu reizen. Sie werden durch Esterificiren der Säuren mit Alkohol und Salzsäure hergestellt. Der *Methylester* krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 142°, der *Aethylester* schmilzt bei 100 bis 101°. Die Chlorhydrate sind in Wasser sehr leicht, in Salzsäure schwer lös-

[1]) Patentbl. **19**, 392; vgl. JB. f. 1897, S. 2022. — [2]) Patentbl. **19**, 392.

lich. — Nach einem weiteren Patente [D. R.-P. Nr. 97334][1]) kann man die Ester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure auch durch Reduction der p-Oxynitrobenzoësäureester erhalten. *Sd.*

A. F. Holleman. Ueber den Einfluſs, welchen Alkalien auf einige active Säuren ausüben[2]). — Im Hinblick auf die vom Verfasser[3]) und von Boeseken[4]) beobachtete Racemirung der Rechtsweinsäure untersuchte Verfasser den Einfluſs, welchen siedende Kali- oder Natronlauge auf einige andere, ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende Säuren ausüben. Die *d-Phenylglycolsäure* wurde nach den Angaben von Lewkowitsch[5]) durch Behandeln der racemischen Säure mit Penicillium glaucum und fractionirte Krystallisation des Cinchoninsalzes der inactiven Säure leicht im völlig reinen Zustande erhalten. Die *l-Phenylglycolsäure* rein zu erhalten gelingt viel schwerer. Wenn man sie aus den Mutterlaugen des r-Cinchoninsalzes freimacht, zeigt es sich, daſs ihr noch viel racemische Säure beigemischt ist. Da aber die racemische Säure in Chloroform viel schwerer löslich ist, wie die activen Säuren, so kann diese Eigenschaft zur Reinigung der l-Phenylglycolsäure benutzt werden. Nach 17stündigem Kochen einer Lösung von 10 g r-Phenylglycolsäure in 100 ccm 10 proc. Kalilauge erwies sich die Lösung als inactiv und enthielt *racemische Phenylglycolsäure.* In der Kälte scheint diese Umwandlung nur mit äuſserster Langsamkeit vor sich zu gehen und durch Säuren erfolgt sie gar nicht. Beim zehnstündigen Erhitzen mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130 bis 135° wurde die r-Phenylglycolsäure theilweise in Ameisensäure und Benzaldehyd zersetzt. Die mit der vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden *Schleimsäure* angestellten Versuche verliefen ergebniſslos, da weder beim Kochen mit Kalilauge noch mit Natronlauge die Bildung von *Alloschleimsäure* nachgewiesen werden konnte. Der Schmelzpunkt des *Schleimsäure-Dimethyläthers* wurde bei 205° gefunden. Da die ebenfalls vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende *Zuckersäure* in alkalischer Lösung nur ein sehr schwaches optisches Drehungsvermögen zeigt, wurde dasselbe nach den Angaben von Walden durch Zusatz von Uranylnitrat zu der Lösung verstärkt, und es ergab sich nun beim 24stündigen Kochen von *Zuckersäure* (9,92 g) mit einer 112 g Aetzkali im Liter enthaltenden Kalilauge (100 ccm), daſs

---

[1]) Patentbl. 19, 392. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 323—328. — [3]) Daselbst, S. 66; siehe diesen JB., S. 1106. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 224; siehe diesen JB., S. 1108. — [5]) Ber. 16, 1516 u. 2722; JB. f. 1883, S. 1152 ff.

dabei wahrscheinlich eine Umwandlung in *Mannozuckersäure* erfolgt. Dieselbe wird aber unter dem Einflusse der Kalilauge zersetzt. Bei der *Camphersäure* und *Chininsäure* fand keine Racemirung unter dem Einflusse von Alkalilauge statt. Die hier beschriebenen Versuche zeigen, dafs die Umwandlung activer Verbindungen unter dem Einflusse von Alkalilauge absolut nicht allgemein stattfindet, indem sie sich bald sehr leicht, und dann wieder gar nicht vollzieht, und aus den bis jetzt bekannten Thatsachen läfst sich auch der Grund für dieses verschiedene Verhalten noch nicht ermitteln. *Wt.*

H. Bistrzycki und H. Simonis. Notiz über die Condensation von Mandelsäurenitril mit Phenolen [1]). — Die Verfasser fanden, dafs nicht nur Mandelsäure und Phenol, wie Bistrzycki und Flatau [2]) gefunden hatten, sondern auch das Mandelsäurenitril und Phenol sich zu einem Gemisch des *o-Oxydiphenylessigsäurelactons* und der *p-Oxydiphenylessigsäure* condensiren lassen. Zu dem Ende erhitzt man 13,3 g käufliches Mandelsäurenitril, 21,3 g Phenol und 74,2 g (45 ccm) 73 proc. Schwefelsäure bis zum einmaligen Aufkochen (bei 140 bis 145°) und verarbeitet das hierbei erhaltene Reactionsproduct dann weiter, wie es Bistrzycki und Flatau (l. c.) angegeben. Sowohl das o-Oxydiphenylessigsäurelacton als auch die p-Oxydiphenylessigsäure (in Form ihres Natriumsalzes) haben sich in Gaben von 3 bis 5 g pro Tag ohne jede wahrnehmbare Einwirkung auf Hunde erwiesen. *Wt.*

H. Simonis. Die Condensation von Mandelsäure mit β-Naphtol, Resorcin und Orcin [3]). — Wie schon Bistrzycki und Flatau [4]) gefunden, entsteht bei der Condensation von Mandelsäure mit β-Naphtol das *Phenyl-β-oxynaphtylessigsäurelacton*. Vortheilhafter verwendet man aber zu seiner Darstellung das Mandelsäurenitril, indem man derart verfährt, dafs man 10 g Benzaldehydcyanhydrin, 15 g β-Naphtol und 50 g 73 proc. Schwefelsäure 20 Minuten *im* siedenden Wasserbade erhitzt, dann noch zwei Stunden *auf* dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln stehen läfst, das ölige Rohproduct mehrmals mit Wasser auswäscht, mit etwa 50 ccm Eisessig übergiefst, wodurch alle Verunreinigungen in Lösung gehen und das hinterbleibende Product schliefslich aus Eisessig umkrystallisirt. Das nochmals aus Aether umkrystallisirte *Phenyl-β-oxynaphtylessigsäurelacton*, $C_{18}H_{12}O_2$,

---

[1]) Ber. 31, 2812—2813. — [2]) Ber. 28, 989; 30, 124; JB. f. 1895, S. 1812; f. 1897, S. 2044 ff. — [3]) Ber. 31, 2821—2830. — [4]) Ber. 28, 989; 30, 124; JB. f. 1895, S. 1812; f. 1897, S. 2044 ff.

schmilzt bei 186°. Beim Kochen desselben mit Barytwasser erhält man ein Gemisch von einem schwer löslichen, in langen, fadenartigen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln krystallisirenden *neutralen Baryumsalze*, $(C_{18}H_{13}O_3)_2Ba.2H_2O$, und einem leicht löslichen, kleine, wasserhelle, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende, Prismen bildenden *basischen Baryumsalze*, $C_{18}H_{12}O_3Ba.3H_2O$. Das beim Behandeln des Lactons in siedender Benzollösung mit Brom entstehende *Phenyl-β-oxynaphtylbromessigsäurelacton*, $C_6H_5C(-Br,-CO,-C_{10}H_6O)$, wird aus ätherischer Lösung in grofsen, gut ausgebildeten, grünlichgelben, in allen Solventien, mit Ausnahme von Wasser, löslichen, bei 121° schmelzenden Krystallen erhalten, die dem monoklinen System angehören. Beim Kochen mit Methylalkohol verwandelt es sich in das *Phenyl-β-oxynaphtylmethoxyessigsäurelacton*, $C_6H_5-C[-OCH_3,-CO,-C_{10}H_6-O]$, welches charakteristische, gelbe, bei 136° schmelzende, in allen Solventien, mit Ausnahme von Wasser, leicht lösliche Prismen darstellt. Das durch Kochen des bromirten Lactons mit Aethylalkohol gewonnene *Phenyl-β-oxynaphtyläthoxyessigsäurelacton*, $C_6H_5-C[-OC_2H_5,-CO,-C_{10}H_6-O]$, ist fast farblos und schmilzt bei 145°. Aufserdem entstehen noch zwei tiefgelbe, bei 187° bezw. 223° schmelzende Verbindungen, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Beim Kochen des Phenyl-β-oxynaphtyläthoxyessigsäurelactons mit Barytwasser erhält man ein *basisches Baryumsalz*, $C_{20}H_{16}O_4Ba$, und ein *neutrales Baryumsalz*, $(C_{20}H_{17}O_4)_2Ba$, welche beide in Wasser so gut wie unlöslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Ebenso wie Methyl- und Aethylalkohol reagiren auch Benzylalkohol und Phenol mit dem bromirten Lacton und man erhält so das *Phenyl-β-oxynaphtylbenzoxyessigsäurelacton*, $C_6H_5-C[-OCH_2C_6H_5, CO,-C_{10}H_6-O]$, in farblosen, bei 181° schmelzenden Krystallen und das *Phenyl-β-oxynaphtylphenoxyessigsäurelacton*, $C_6H_5-C[-OC_6H_5,-CO,-C_{10}H_6-O]$, in Krystallen vom Schmelzp. 160°, welche in heifsem Benzol schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich sind. Beim Erhitzen von 10 g Mandelsäure und 14 g Resorcin mit 40 g 73 proc. Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung erhält man ein Gemisch von zwei Phenylresorcylessigsäurelactonen, wovon das eine bei 183°, das andere schon bei 125° schmilzt. Das bei 183° schmelzende *Phenylresorcylessigsäurelacton*, $C_{14}H_{10}O_3$, bildet wasserhelle, dem triklinen System angehörende, in Alkohol und Eisessig leicht, in

Benzol etwas schwerer lösliche Krystalle. Das bei 125° schmelzende Lacton, welches zum Unterschied von dem bei 183° schmelzenden als *Isophenylresorcylessigsäurelacton*, $C_{14}H_{10}O_3$, bezeichnet wird, besitzt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, wie sein Isomeres; die Krystalle gehören aber dem rhombischen System an. Beide Lactone geben, in Benzollösung mit der äquimolekularen Menge Brom behandelt, ein bei 145° bezw. 142° schmelzendes *Monobromphenylresorcylessigsäurelacton*, $C_6H_5-C[-H, -CO, -C_6H_2(-Br, -OH, -O)]$. Behandelt man sie aber mit der bimolekularen Menge Brom, so erhält man ein *Dibromphenylresorcylessigsäurelacton*, $C_6H_5-C[-Br, -CO, -C_6H_2(-Br, -OH, -O)]$. Condensirt man endlich Mandelsäure (5 g) mit Orcin (6,8 g) und 73 proc. Schwefelsäure (24 g), so erhält man ebenfalls zwei isomere Lactone von den Schmelzp. 155 und 172°. Das bei 155° schmelzende *Phenylorcylessigsäurelacton*, $C_{15}H_{12}O_3$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Benzol in grofsen, farblosen oder bräunlichen Prismen und ist in Wasser und Ligroin unlöslich. Das bei 172° schmelzende *Isophenylorcylessigsäurelacton*, $C_{15}H_{12}O_3$, ähnelt in seinen physikalischen Eigenschaften seinem Isomeren. Das bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Phenylorcylessigsäurelacton in Benzollösung in der Kälte entstehende *Monobromphenylorcylessigsäurelacton*, $C_{15}H_{11}BrO_3$, bildet schwach bräunlich gefärbte, bei 185° schmelzende Krystalle. Wendet man aber 2 Mol. Brom an, so erhält man ein bei 205° schmelzendes *Dibromphenylorcylessigsäurelacton*, $C_{15}H_{10}Br_2O_3$, das in schönen, braungelben Nadeln krystallisirt. *Wt.*

Hans Krczmăr. Notiz über das Verhalten des Phtalids bei der Destillation mit Kalk [1]). — Verfasser erhielt bei der trockenen Destillation von *Phtalid* mit der dreifachen Menge reinen, ausgeglühten Kalkes, unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes durch das Rohr und bei einer 290° nicht viel übersteigenden Temperatur als Producte: *Benzol* und *Anthracen* neben Spuren von Benzoësäure und Diphenyl, welche letztere aber wegen ihrer äufserst geringen Menge nicht isolirt werden konnten. *Wt.*

Pietro Gucci. Ueber das Propylphtalid und seine Spaltung durch Aetzalkalien [2]). — Verfasser hat seine Untersuchungen über

---

[1]) Monatsh. Chem. 19, 456—457; Wien. Akad. Ber. 107, IIb, 505—506. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, I, 297—304; Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, I, 215—222.

die Spaltung der Phtalide durch Aetzalkalien [1]) fortgesetzt. Bei dem Versuche, analog dem Dimethyl- und Diäthylphtalid (l. c.) auch das Dipropylphtalid durch 10stündiges Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (20 g) mit Zinkstaub (50 g) und normalem Propyljodid (50 g) darzustellen, erhielt er statt desselben das *Propylphtalid*, $C_6H_4[-CO, -CH(C_3H_7)-O]$, in Gestalt eines gelblichen, unter 220 mm Druck bei 243 bis 247° und unter 735 mm Druck bei 293 bis 297° siedenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles. Möglicher Weise bildet sich bei der Reaction zuerst Dipropylphtalid, welches sich aber weiter in Propylphtalid und Propylen spaltet, aber es gelang auf keine Weise, Propylen unter den Reactionsproducten nachzuweisen. Beim Schmelzen mit Aetzalkalien giebt das Propylphtalid *Benzoësäure* und *Butyraldehyd*, welcher letztere aber gleich weiter zu *Buttersäure* oxydirt wird. Anscheinend ist das Propylphtalid dem von G. Ciamician und P. Silber [2]) aus dem Sellerieöl gewonnenen Sedanolid (Tetrahydrobutylphtalid) ähnlich construirt. Es besitzt ebenfalls einen starken, an Sellerie erinnernden Geruch. *Wt.*

Pietro Gucci. Ueber die Einwirkung von Isopropyljodid auf Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkstaub und über die Reinigung des Propylphtalids [3]). — Verfasser erhielt bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkstaub *Isopropylphtalid*, $C_6H_4[-CO, -CH-CH=(CH_3)_2-O]$, in Gestalt eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles und daneben *Phtalsäurediisopropylester*, $C_6H_4[-COOCH(CH_3)_2, -COOCH(CH_3)_2]$, dessen Vorhandensein sich durch die Bildung von *Phtalsäureanhydrid* und *Propylen* bei der Destillation des Productes zu erkennen giebt und auch durch die Verseifung des Productes bewiesen wird, indem dabei *Isopropylalkohol* und *Phtalsäure* neben *Isopropylphtalid* und *Benzoylisopropyl-o-carbonsäure (Isobutyrylbenzoësäure)* erhalten werden, von denen die letztere Säure bei 121,5 bis 122° schmilzt und, wie auch Roser [4]) schon angiebt, bei der Reduction Isopropylphtalid liefert. Während das Isopropylphtalid unter 160 mm Druck bei 225 bis 229° siedet, siedet das gereinigte Propylphtalid unter gleichem Druck bei 230 bis 234°. *Wt.*

H. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper. Ueber β-Oxyphenylphtalide und ihre Ueberführung in Anthracenderi-

[1]) JB. f. 1892, S. 1947; f. 1896, S. 1354; f. 1897, S. 2031. — [2]) JB. f. 1897, S. 2295 f. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, II, 501—508. — [4]) JB. f. 1884, S. 1235 ff.

vate [1]). — Die Verfasser stellten fest, dafs das von Bistrzycki und Oehlert [2]) aus Phtalaldehydsäure und Phenol dargestellte *Oxyphenylphtalid*, $C_6H_4[-CO-O, -CH-C_6H_4OH]$, die p-Oxyverbindung ist, indem sie dasselbe (1,8 g) durch vierstündiges Kochen mit Jodmethyl (1,6 g), Methylalkohol (10 ccm) und Aetzkali (0,5 g) in den in wasserklaren, bei 116 bis 117° schmelzenden Nädelchen krystallisirenden *Methyläther*, $C_6H_4[-CO-O, -CH-C_6H_4OCH_3]$, überführten, der als völlig identisch mit dem p-Methoxyphenylphtalid von Nourisson [3]) erkannt wurde. Dadurch ist auch für die von Bistrzycki und Oehlert (l. c.) beschriebenen Homologen und Analogen, nämlich für das *m-Kresylphtalid*, $\underset{[1]}{R}-C_6H_3-\underset{[2]}{CH_3}-\underset{[4]}{OH}$, das *p-Oxyphenylmekonin*, $\underset{[1]}{R'}-C_6H_4-\underset{[4]}{OH}$, und das *m-Kresylmekonin*, $\underset{[1]}{R'}-C_6H_3-\underset{[2]}{CH_3}-\underset{[4]}{OH}$, die Constitution völlig aufgeklärt. In den Formeln bedeutet $R = C_6H_4[-CO-O, -CH-]$ und $R' = (CH_3O)_2C_6H_2[-CO-O, -CH-]$. Für das *Resorcylphtalid*, $\underset{[1]}{R}-C_6H_3(\underset{[2]}{-OH}, \underset{[4]}{-OH})$, und das *Orcylphtalid*, $\underset{[1]}{R}-C_6H_2[\underset{[6]}{-CH_3}, \underset{[2]}{-OH}, \underset{[4]}{-OH}]$, ist die in den Formeln angegebene Stellung der Constituenten zwar höchst wahrscheinlich, aber nicht absolut sicher. Im Weiteren untersuchten die Verfasser die Reductionsproducte des p-Oxyphenylphtalids. Sie führten dasselbe (3 g) durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub und 10proc. Natronlauge (40 ccm) in die *4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure*, $\underset{[2]}{COOH}-C_6H_4-\underset{[1]}{CH_2}-C_6H_4-\underset{[4']}{OH}$, über, welche aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 145 bis 146° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in Benzol, Eisessig und Aether leicht, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslichen Nädelchen krystallisirt. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_{11}O_3Ag$, ist ein in Wasser ziemlich löslicher Niederschlag. Durch Lösen in reiner concentrirter Schwefelsäure (14 ccm) bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur und Eingiefsen der so erhaltenen klaren, orangegelben Flüssigkeit in Wasser (125 ccm) wird die Oxydiphenylmethancarbonsäure in das *2-Oxy-9-anthranol*, $C_{14}H_{10}O_2$, übergeführt, welches, aus Alkohol krystallisirt, schwach gelbliche, prismatische, bei 221° schmelzende, in Alkohol, Eisessig und Benzol in der Wärme leicht, in Chloroform schwer lösliche Nadeln bildet. Das beim Kochen des 2-Oxy-9-anthranols mit Essigsäureanhydrid und

[1]) Ber. 31, 2790—2802. — [2]) Ber. 27, 2632; JB. 1894, S. 1503 f. — [3]) Ber. 19, 2103; Bull. soc. chim. [2] 46, 203; JB. f. 1886, S. 1522 f.

entwässertem Natriumacetat entstehende *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{14}O_4$, erscheint in kleinen, meist zu Büscheln vereinigten, bei 141 bis 142° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslichen Nadeln und giebt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung bei 158 bis 159° schmelzendes *β-Acetoxyanthrachinon*. Analog dem p-Oxyphenylphtalid liefert das *m-Kresylphtalid* bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge die zu Büscheln vereinigte, eigenthümlich gekrümmte, flache, farblose, bei 168 bis 169° schmelzende, in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser lösliche Nadeln darstellende *4'-Oxy-2'-methyldiphenylmethan-2-carbonsäure*, $\underset{[2]}{COOH}-C_6H_4-\underset{[1]}{CH_2}-C_6H_3(\underset{[2']}{-CH_3}, \underset{[4']}{-OH})$, deren *Baryumsalz*, $C_{30}H_{26}O_6Ba$, farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle bildet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in das *2-Oxy-4-methyl-9-anthranol*, $C_{15}H_{12}O_2$, übergeführt, welches aus Alkohol in kleinen, fast farblosen, bei 224° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_4$, bildet, aus Benzol krystallisirt, zu sternförmigen Aggregaten vereinigte, in Alkohol ziemlich schwer lösliche, bei 172 bis 173° schmelzende Blättchen oder Prismen und wird durch Kochen mit alkoholischem Kali zu dem *2-Oxy-4-methylanthrachinon*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=C_6H_2(\underset{[2]}{-OH}, \underset{[4]}{-CH_3})$, verseift, welches aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten, bei 299 bis 300° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das bei der Oxydation des Diacetylderivates (1 g) mit Chromsäureanhydrid (0,6 g) in Eisessiglösung entstehende *2-Acetoxy-4-methylanthrachinon*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C_6H_2(\underset{[2]}{-O-COCH_3}, \underset{[4]}{-CH_3})$, bildet gelbe, bei 134 bis 135° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol etwas schwerer lösliche Nadeln. Da es nun weiter nicht gelang, aus dem *p-Oxyphenylmekonin* ein höheres hydroxylirtes resp. methoxylirtes Anthrachinon zu gewinnen, wurde dasselbe auf anderem Wege dargestellt. Hemipinsäureanhydrid [1]) (2 g) wurde durch zweistündiges Kochen mit Anisol (3 g) und Aluminiumchlorid (7 g) in Benzollösung in die aus Methylalkohol in zu Drusen vereinigten, rhombischen, bei 215 bis 216° schmelzenden, in heifsem Eisessig leicht, in Benzol schwer löslichen Blättchen krystallisirende *4', 5, 6-Trimethoxybenzoylbenzoësäure*, $(\underset{[5]}{CH_3O-}, \underset{[6]}{CH_3O-}, \underset{[2]}{COOH-})=C_6H_2-CO-C_6H_4(\underset{[4']}{OCH_3})$, übergeführt, deren *Silbersalz*, $C_{17}H_{15}O_6Ag$, einen

[1]) Vgl. Lagodzinski, Ber. 28, 1427; JB. f. 1895, S. 1997.

weifsen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag darstellt, und welche durch halbstündiges Erhitzen mit Zinkstaub und überschüssiger Natronlauge in das farblose, bei 111 bis 113° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche Nadeln bildende *p-Methoxyphenylpseudomekonin*, $C_{17}H_{16}O_5$, umgewandelt wird. Wird die Trimethoxybenzoylbenzoësäure aber in Eisessiglösung mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 in der Wärme reducirt, so erhält man die *4',5,6-Trimethoxydiphenylmethan-2-carbonsäure*, $(\underset{[5]}{CH_3O-}, \underset{[6]}{CH_3O-}, \underset{[2]}{COOH-}) \equiv C_6H_2-CH_2-C_6H_4(\underset{[4']}{OCH_3})$, welche aus Methylalkohol krystallisirt, kleine, weifse, bei 122 bis 124° schmelzende, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol und Chloroform weniger leicht lösliche Nadeln darstellt und sich beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in das *1,2,6-Trimethoxy-9-dihydroanthron*, $C_{17}H_{16}O_4$, verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 169 bis 170° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht, in Benzol leicht löslichen Nädelchen und wird durch Chromsäure in Eisessiglösung glatt zu dem *Flavopurpurintrimethyläther*, $(\underset{[1]}{CH_3O-}, \underset{[2]}{CH_3O-})C_6H_2-(CO)_2-C_6H_3(\underset{[6]}{OCH_3})$, oxydirt. Dieser bildet, aus Eisessig krystallisirt, kleine, gelbe, in Alkohol in der Wärme schwer, in Eisessig ziemlich leicht und in Benzol leicht lösliche, bei 225° schmelzende Nadeln und giebt bei der Entmethylirung nach dem Verfahren von Hartmann und Gattermann[1]) *Flavopurpurin.* — Anschliefsend hieran beschrieben die Verfasser noch zwei Derivate des p-Oxyphenylphtalids. Das beim Behandeln des p-Oxyphenylphtalids mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 in Eisessiglösung entstehende *Dinitro-p-oxyphenylphtalid*, $C_6H_4[-CO-O, -\underset{[1]}{C}H-C_6H_2(NO_2)_2\underset{[4]}{OH}]$, bildet gelbe, mikroskopische, in Alkohol, Eisessig und Chloroform in der Hitze ziemlich schwer, in Benzol sehr schwer lösliche, bei 187° schmelzende Prismen und wird durch Zinn und Salzsäure zu dem *Diamino-p-oxyphenylphtalid*, $C_6H_4[-CO-O, -\underset{[1]}{C}H-C_6H_2(NH_2)_2\underset{[4]}{OH}]$, reducirt, welches bei 229 bis 230° schmilzt, in heifsem Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich ist und entweder gelbliche Prismen oder körnige, gut ausgebildete Kryställchen darstellt. Schliefslich erhielten

---

[1]) Ber. 25, 3531; JB. f. 1892, S. 1489 f.

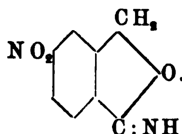
die Verfasser noch durch Condensation der Phtalaldehydsäure mit α- und β-Naphtol das 4-Oxy-1-naphtylphtalid und das 2-Oxynaphtylphtalid. Das durch Eintragen eines Gemisches von 1 g Phtalaldehydsäure und von 1,6 g α-Naphtol in 6 g 73 proc. Schwefelsäure bei 0° gewonnene *4-Oxy-1-naphtylphtalid*, $C_6H_4[-CO-O, -CH-C_{10}H_6-OH]$ [1] [4], krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, zu dichten Büscheln vereinigten, mikroskopischen, bei 222 bis 223° schmelzenden, in heifsem Alkohol leicht, in Benzol und Eisessig viel weniger löslichen Nädelchen. Das in analoger Weise unter Anwendung von β-Naphtol dargestellte *2-Oxynaphtylphtalid*, $C_{18}H_{12}O_3$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol körnige, anscheinend rhomboëdrische, bei 234 bis 235° schmelzende, in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in Eisessig und Benzol wenig lösliche Kryställchen. *Wt.*

H. Limpricht. Ueber das Ditolylphtalid [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre [2]) berichtet. *Wt.*

S. Gabriel und W. Landsberger. Zur Kenntnifs des Pseudophtalimidins und des o-Cyanbenzylamins [3]). — Unter dem Namen *Pseudophtalimidin* ist von S. Gabriel [4]) eine Base beschrieben worden, deren Chlorhydrat durch Umlagerung entsteht, wenn man o-Chlormethylbenzamid erhitzt. Diese Base ist mit dem von C. Gräbe [5]) beschriebenen Phtalimidin isomer. Nachdem für das letztere die Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{C=NH}>O$ wahrscheinlich geworden war, wurde dem Pseudophtalimidin die Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>NH$ zugetheilt. H. J. Kiel [6]) hat indessen für das Pseudophtalimidin, welches er über das Phtalidchlorid gewann, aus der Beobachtung, dafs das Chlorid der Base in wässeriger Lösung selbst in der Kälte sich in Salmiak und Phtalid zersetzt, die erste Formel abgeleitet. Zu dem gleichen Schlusse sind die Verfasser auf Grund der von W. Landsberger [7]) ausgearbeiteten ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen und in Folge der Beobachtung gekommen, dafs o-Cyanbenzylamin durch Salzsäure in Phtalimidin übergeht. — *Nitrirung des o-Cyanbenzylchlorids.* o-Cyanbenzyl-

[1]) Ann. Chem. 299, 286—299. — [2]) JB. f. 1897, S. 2051. — [3]) Ber. 31, 2732—2740. — [4]) Ber. 20, 2235; JB. f. 1887, S. 848 f. — [5]) Ber. 17, 1598; JB. f. 1884, S. 1228; f. 1885, S. 900. — [6]) Inaug.-Diss., Bonn 1896. — [7]) Ber. 31, 458; Zeitschr. anorg. Chem. 17, 422.

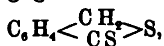
chlorid, aus o-kresolfreiem o-Tolunitril hergestellt, wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei steter Kühlung mit Kaliumnitrat in Schwefelsäurelösung versetzt. Auf Eis gegossen erstarrt die Reactionsflüssigkeit zu einer gelblichen Masse, dem *5-(m)-Nitro-o-cyanbenzylchlorid.* Gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 94°, in Wasser und Petroläther unlöslich, in den sonst üblichen Lösungsmitteln löslich. Der Nitrokörper besitzt stechenden Geruch und verursacht auf empfindlichen Hautstellen heftiges Brennen. Mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt, entsteht *5-Nitrophtalid*, prismatische Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 141°. Daraus entsteht durch Zinn und Salzsäure das *5-Aminophtalid* vom Schmelzp. 178°. Erwärmt man die aus o-Cyanbenzylchlorid nach obiger Vorschrift gewonnene schwefelsaure Lösung des Nitronitrils zwei Stunden auf dem Wasserbade und giefst nach dem Erkalten auf Eis, so erhält man das *ω-Chlor-5-(p)-Nitro-o-toluylsäureamid*, $C_8H_7N_2ClO_3$, filzige, schneeweifse Nadeln aus Alkohol, die sich beim schnellen Erhitzen bräunen und bei etwa 228° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Aceton, Essigester, Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther und Benzol, unlöslich in Wasser; der Staub reizt heftig zu Thränen und zum Niesen. In ein auf 150 bis 170° warmes Bad gebracht, schmilzt der Körper, um sofort wieder zu erstarren. Dieses Verhalten erklärt sich durch den Uebergang des Amids in *5-Nitropseudophtalimidin*,



Die Wasserabspaltung tritt auch bei halbstündigem Erhitzen im Toluolbade auf 110° ein. Die Base krystallisirt aus Aceton oder Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 158° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich. Das in Wasser schwer lösliche *Chlorhydrat* scheidet aus der wässerigen Lösung, namentlich beim Erwärmen, 5-Nitrophtalid ab. Das *Pikrat* bildet gelbe Sternchen vom Schmelzp. 158°, das *Platinsalz* orangegelbe, schmale, lange Prismen, die sich bei 120° zersetzen. Auch ein schön krystallisirendes Goldsalz wurde erhalten. Das Nitropseudophtalimidin ist monomolekular, was demnach auch für das Pseudophtalimidin angenommen werden darf. Das *Chlorhydrat des Pseudophtalimidins* kann durch schnelles Umkrystallisiren aus etwa 40° warmem Wasser in gelblichweifsen Nadeln erhalten

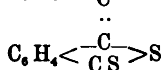
werden, die über Schwefelsäure langsam wasserfrei werden und dann mit grofser Begierde Wasser anziehen. *o-Cyanbenzylamin* wurde durch kurzes Kochen des o-Cyanbenzylphtalimids mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus wenig Wasser in grofsen Säulen mit 1 Mol. Wasser, aus Alkohol in wasserfreien Stäbchen, die sich nach vorangehender Sinterung bei etwa 207° zersetzen. Das *Pikrat* schmilzt nach theilweiser Zersetzung bei etwa 219°. Salpetrige Säure wirkt auf o-Cyanbenzylamin nicht ein. Die früher [1]) beschriebene Bildung von Nitrosophtalimidin aus dem beim Erhitzen von o-Cyanbenzylamin mit Salzsäure auf 190 bis 200° erhaltenen Reactionsproduct ist darauf zurückzuführen, dafs o-Cyanbenzylamin bei dieser Temperatur schon zum Theil in Phtalimidin übergeführt wird. Diese Verseifung tritt beim Erhitzen im Rohr auf 230° vollständig ein. Während das o-Cyanbenzylphtalimid durch alkoholisches Kali ohne Anwendung des Rohres in gröfseren Mengen auf einmal in o-Cyanbenzylamin umgewandelt werden konnte, verhielt sich das *Benzylphtalimid* bei der Einwirkung von Kalilauge normal. Es entsteht *Benzylphtalaminsäure*, $C_7H_7 . NHCOC_6H_4COOH$, Nadeln aus 30 proc. Alkohol, die bei 154° unter Aufschäumen schmelzen und nach dem Erstarren der Schmelze den Schmelzpunkt des Benzylphtalimids 115 bis 116° zeigen. Das *Silbersalz* bildet mikroskopisch kleine Nädelchen, die sich bei etwa 188° zersetzen und am Licht violett färben. *Frw.*

S. Gabriel und E. Leupold. Ueber die Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf o-Cyanbenzylchlorid [2]). — Durch Zusammenbringen von o-Cyanbenzylchlorid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entsteht, wie bereits bekannt, die *Verbindung* C_8H_7NS. Läfst man die Reaction längere Zeit währen, so erhält man die *Verbindung* $C_{16}H_{10}S_3$. Dagegen entsteht *Dithiophtalid*,



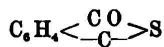
ein Zwischenglied zwischen den Körpern C_8H_7NS und $C_{16}H_{10}S_3$, wenn Kaliumsulfhydrat eine Stunde auf o-Cyanbenzylchlorid unter Eiskühlung einwirkt. Farblose oder schwach rothe Blättchen vom Schmelzp. 68°. Durch weitere Einwirkung des Sulfhydrates auf diese Verbindung entsteht die *Verbindung* $C_{16}H_{10}S_3$. Derselben kommt folgende Constitutionsformel zu:

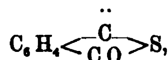




[1]) Ber. 20, 2233; JB. f. 1887, S. 848 f. — [2]) Ber. 31, 2646—2654.

Verwendet man bei der Darstellung eine nicht völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigte Kalilauge, so entsteht *o-Dicyanbenzylsulfid*, $S(CH_2.C_6H_4.CN)_2$, farblose Schuppen vom Schmelzp. 111°. Erwärmt man die Verbindung $C_{16}H_{10}S_2$ mit Salpetersäure, so entsteht *Dithiodiphtalyl*,





orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 332 bis 333°. Mit rauchender Salpetersäure entsteht *Diphtalylsäure*, Nädelchen, welche bei 271 bis 273° schmelzen. Dithiodiphtalyl mit Natriummethylat und Jodmethyl erwärmt, giebt eine *Verbindung* $C_{20}H_{20}S_2O_4$. Gelbe Rhomben vom Schmelzp. 160 bis 161°. Beim Kochen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor entstehen zwei isomere *Verbindungen* $C_{16}H_{10}O_4$. Die erstere, vom Schmelzp. 228 bis 229°, ist eine Lactonsäure, die letztere, vom Schmelzp. 255 bis 257°, eine indifferente Substanz. Die gleichen Verbindungen bilden sich, wenn man *Desoxybenzoin-o-dicarbonsäure* bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt. Die Lactonsäure ist als *Benzalphtalid-o-carbonsäure* oder *Isocumarin-o-benzoësäure*, die indifferente Substanz als Anhydrid anzusehen. *L. H.*

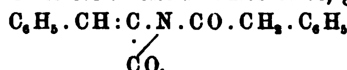
Société chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von o-Phtalaldehydsäure. [D. R.-P. Nr. 97241][1]. — Die o-Glyoxylbenzoësäure liefert beim Behandeln mit Anilin in verdünnter, wässeriger Lösung das wasserlösliche Salz $C_6H_5NH_2.COOH.C_6H_4.C(NC_6H_5).COOH.NH_2C_6H_5$, welches beim Schmelzen im Vacuum oder beim Erwärmen mit Toluol oder Xylol bei gewöhnlichem Druck in die von Racine[2]) beschriebene Anilidobenzyliden-o-carbonsäure, $COOH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$, übergeht. Wird letztere Verbindung mit einer Mineralsäure gekocht, so entsteht die *o-Phtalaldehydsäure*. ***Min.***

E. Erlenmeyer jun. Ueber eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Amidosäure[3]. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure entsteht, wie Verfasser früher[4]) mitgetheilt hat, das Amid des Phenylacetylphenylalanins. Da diese Bildung des Phenylacetylphenylalanins, $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).NH.CO.CH_2.C_6H_5$, wenig

---

[1]) Patentbl. **19**, 377—378; vgl. auch Engl. Pat. Nr. 10138; Chemikerzeit. **22**, 494, 956. — [2]) Ann. Chem. **239**, 89; JB. f. 1887, S. 2033. — [3]) Ber. **31**, 2238—2240. — [4]) Ber. **30**, 2976; JB. f. 1897, S. 2043.

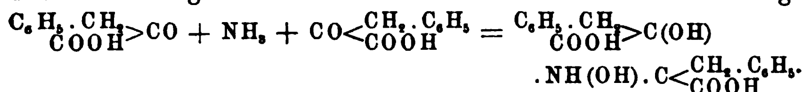
verständlich erscheint, hat Verfasser diese Verbindung auf folgendem Wege dargestellt. Bei der Condensation von Benzaldehyd mit Phenacetursäure entsteht ein indifferentes, gelbliches *Lactimid*,



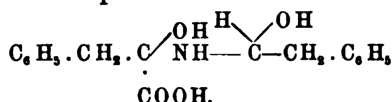
Bei der Aufspaltung dieses Lactimids mit Natronlauge auf dem Wasserbade entsteht eine durch ihr schwer lösliches Natriumsalz charakterisirte, schön krystallisirte *Säure* von der Formel $C_6H_5 . CH:C(CO_2H).NH.CO.CH_2.C_6H_5$. Diese Säure geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung in *Phenylacetylphenylalanin* vom Schmelzp. 126° über, welche mit der aus Phenylbrenztraubensäure erhaltenen Säure identisch ist. Abgesehen von der Amidbildung, welche einen secundären Procefs darstellt, ist die Entstehung des Phenylacetylphenylalanins aus Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak durch die Gleichung auszudrücken:

$$2\,C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H + NH_3 = C_{17}H_{17}O_3N + CO_2 + H_2O.$$

Die Säure reagirt mit Ammoniak zunächst nach der Gleichung:



Das gebildete Product spaltet Kohlensäure ab unter Bildung von



Aus letzterem Körper entsteht dann durch Austausch des Hydroxyls in α-Stellung mit Wasserstoff in γ-Stellung und darauf folgende Abspaltung von Wasser das Phenylacetylphenylalanin. *Min.*

Arnold Reifsert und J. Scherk. Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf substituirte Nitrotoluole[1]). — Die Verfasser haben die Untersuchung von H. Reifsert[2]) über die Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole auf das Nitro-m-xylol, den p-Nitro-m-kresol-methyläther, den o-Nitrophenylessigsäure-Aethyläther und das o-Nitro-p-toluidin ausgedehnt. Beim dreitägigen Erhitzen einer Lösung von 92 g Natrium in 1840 g absoluten Alkohols mit 292 g Oxalsäure-Aethyläther und 302 g Nitro-m-xylol ($CH_3:CH_3:NO_2 = 1:3:4$) auf 40° entstand die *o-Nitro-m-methyl-phenylbrenztraubensäure*, $C_6H_3(-CH_3, NO_2, -CH_2COCOOH)$, welche, aus Eisessig krystallisirt, gelbe, kleine, 1 Mol. Krystallessigsäure enthaltende, bei 193°

[1]) Ber. 31, 387—397. — [2]) Ber. 30, 1030; JB. f. 1897, S. 2032 ff.

schmelzende, in Wasser schwer, in Benzol und Chloroform etwas leichter, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig sehr leicht lösliche Krystalle bildet. Ihre Salze sind wenig charakteristisch. Die Lösungen der Alkalisalze sind tiefroth gefärbt. Die Färbung des Natriumsalzes ist noch bei einer Verdünnung von 1:50000 erkennbar. Die Lösungen der Säure in den Alkalicarbonaten sind schwächer gefärbt. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung der Säure eine tief grüne Färbung. Das Baryum- und Calciumsalz geben rothgelbe Lösungen. Das Bleisalz ist orangeroth, das Kupfersalz braun, das Wismuthsalz gelb, das Quecksilber- und Silbersalz gelbweifs gefärbt. Das durch Kochen der Säure in wässeriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin gewonnene *Phenylhydrazon*, $C_6H_3[-CH_3, -NO_2, CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH]$, erscheint in kleinen, gelben, harten, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht, in Wasser und Ligroin nicht löslichen, unter vorherigem Sintern bei 150° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen. Durch Einwirkung von Natriumnitrit (5,6 g) und 10 proc. Salzsäure (29,2 g) auf die o-Nitro-m-methylphenylbrenztraubensäure erhält man das *o-Nitro-m-tolunitril*, $C_6H_3(-CH_3, -NO_2, -CN)$, in schwach gelblich gefärbten, in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Wasser leicht, in Benzol etwas schwerer löslichen Krystallen, welche keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, da sie bei 78° schon theilweise, aber bei 120° erst vollständig verflüssigt werden. Beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol giebt das o-Nitro-m-tolunitril eine intensiv blaue Lösung, beim Erwärmen mit Natronlauge wird es unter Ammoniakentwickelung verseift. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd liefert die o-Nitro-m-methylphenylbrenztraubensäure *o-Nitro-m-tolylessigsäure*, $C_6H_3(-CH_3, -NO_2, -CH_2COOH)$, welche bei 149° schmilzt und in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform leicht, in Benzol etwas schwerer löslich ist. Das Natrium-, Baryum- und Calciumsalz sind farblos und in Wasser leicht löslich. Das Kupfersalz ist grün und ebenfalls in Wasser leicht löslich. Das Silber-, Quecksilber- und Bleisalz sind schwach gelb gefärbt. Bei der Oxydation der o-Nitro-m-methylphenylbrenztraubensäure (17,5 g) mit Kaliumbichromat (16 g) und 10 proc. Schwefelsäure (175 g) unter Einleiten von Wasserdampf erhält man den *o-Nitro-m-toluylaldehyd*, $C_6H_3(-CH_3, -CHO, -NO_2)$, in prachtvollen, dünnen, seideglänzenden, bei 61° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslichen Nadeln. Daneben entstehen noch geringe Mengen von o-Nitrotoluylsäure und Nitrotolylessigsäure. Das durch Behandeln von o-Nitro-

m-toluylaldehyd in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin gewonnene *o-Nitro-m-toluylaldehydphenylhydrazon*, $C_6H_3(-CH_3, -NO_2, -CHN_2HC_6H_5)$, bildet tiefrothe, glänzende, bei 150° schmelzende, in Eisessig, Aceton und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Die oben beschriebene o-Nitro-m-tolylessigsäure giebt bei der Reduction mit Zinn- und Salzsäure *p-Methyloxindol*, C_9H_9NO, welches aus Wasser in fast farblosen, nach vorherigem Sintern bei 168° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig leicht löslichen Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das kleine, schwach gefärbte, bei 161° schmelzende, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht, in Benzol und Chloroform schwerer lösliche Nadeln darstellende *p-Methylacetyloxindol*, $C_{11}H_{11}NO_2$, übergeht. Der *p-Nitro-m-kresolmethyläther*, $(OCH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:3:4)$, welcher aus Ligroin in langen, glänzenden, bei 55° schmelzenden, in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln krystallisirt, giebt bei der Condensation mit Oxalsäureäthyläther und alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung *o-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure*, $C_6H_3(OCH_3, -NO_2, -CH_2COCOOH)$, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, in kleinen, hellgelben, bei 128° schmelzenden, in Aether, Aceton, Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Wasser ziemlich schwer löslichen Krystallen erhalten wird. Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv dunkelrother Farbe in Wasser. Das Baryum- und Calciumsalz sind nur schwach gelbroth gefärbt und ebenfalls in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist gelbroth, das Quecksilber- und Silbersalz weifs, und das Kupfersalz grün. Der *o-Nitrophenylessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-NO_2, -CH_2COOC_2H_5)$, welcher aus 95 proc. Alkohol in langen, spiefsigen, bei 69° schmelzenden, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln krystallisirt, giebt bei der Condensation mit Oxalsäureäthyläther und Natriumäthylat ein äufserst leicht zersetzliches Condensationsproduct, dessen Lösung tief blau gefärbt ist. Bei der Condensation endlich von o-Nitro-p-toluidin $(CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:2:4)$, (1 Mol.) mit Oxalsäureäthyläther (2 Mol.) und Natriumäthylat (4 Mol.) erhält man die *m-Nitro-p-tolyloxaminsäure*, $C_6H_3(-CH_3, -NO_2, -NHCOCOOH)$, welche bei 179° schmilzt und sich ziemlich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig sehr schwer aber in Benzol und Chloroform löst. Das *Natriumsalz*, $C_9H_7N_2O_5Na$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weichen, hellgelb gefärbten Nadeln. Wendet man aber bei der Condensation des o-Nitrotoluidins mit Oxalester auf 1 Mol. o-Nitro-

p-toluidin 1 Mol. Oxalsäure-Aethyläther und 2 Mol. Natriumäthylat an, so erhält man neben der m-Nitro-p-tolyloxaminsäure noch als Nebenproduct das Oxamid dieser Säure, das *Di-m-nitro-di-p-tolyloxamid*, $(NO_2)_{[3]}(CH_3)_{[4]}C_6H_3{-}NH{-}CO{-}CO{-}NH{-}C_6H_3(CH_3)_{[4]}(NO_2)_{[3]}$ mit C_6H_3 in [1], welches aus Eisessig in kleinen, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr schwer löslichen Nadeln krystallisirt. *Wt.*

Arnold Reifsert. Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrokresolmethyläther $[OCH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:3:6]$[1]. — Verfasser erhielt durch Behandeln des aus Alkohol oder Ligroin in gelblichen, bei 51 bis 52° schmelzenden Nädelchen krystallisirenden o-Nitro-m-kresolmethyläthers $(OCH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:3:6)$ (16 g) in absolut alkoholischer Lösung mit Oxalsäure-Aethyläther (29,2 g) und einer Lösung von Natrium (9,2 g) in absolutem Alkohol (184 g) die *p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure*, $C_6H_3(-OCH_3, -CH_2COCOOH, -NO_2)$, welche, aus Eisessig krystallisirt, kleine, hellgelbe, bei 161° schmelzende, 1 Mol. Krystallessigsäure enthaltende Kryställchen darstellt. Beim Erhitzen mit Alkohol geht sie in den *Aethyläther*, $C_{12}H_{13}NO_6$, über, welcher kleine, gelbliche, bei 142° schmelzende Krystalle bildet. Das durch Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung dargestellte *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_3O_5$, krystallisirt aus Eisessig in gelben, bei 107 bis 108° schmelzenden Nadeln. *Wt.*

Wilhelm Wislicenus. Ueber die Benzylbrenztraubensäure[2]. — Die *Benzylbrenztraubensäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.COOH$, ist von Fittig[3]) beim Kochen der Phenyloxycrotonsäure mit 5 proc. Natronlauge und vom Verfasser mit Münzesheimer[4]) durch die Ketonspaltung des Benzyloxalessigesters (Oxalhydrozimmtsäureesters) erhalten worden. Verfasser giebt jetzt eine genaue Vorschrift zur Darstellung der Benzylbrenztraubensäure aus Benzyloxalessigester. Die Säure scheidet sich aus warmem Wasser in charakteristischen, blättrigen Krystallen aus, schmilzt nicht ganz scharf bei 46 bis 48° und zeigt keine Eisenchloridreaction. Die Säure giebt im dunklen Vacuum-Schwefelsäure-Exsiccator $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser ohne weitere Veränderung ab. Bei intensiver Beleuchtung, namentlich im directen Sonnenlicht, zerfliefst die Säure im Exsiccator schliefslich zu einem Oel und nimmt dann fortwährend an Gewicht ab, vermuthlich durch einfache Verdunstung,

---

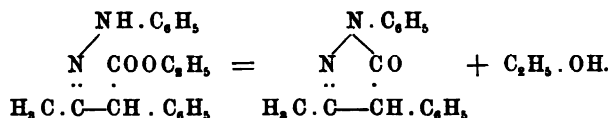
[1]) Ber. 31, 397—398. — [2]) Daselbst, S. 3133—3136. — [3]) Ann. Chem. 299, 28; JB. f. 1897, S. 2037. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 1048.

denn sie ändert dabei ihre Zusammensetzung kaum und erstarrt an feuchter Luft wieder zu den blättrigen Krystallen. Die wasserfreie Säure ist sehr hygroskopisch. *Min.*

Walter Beckh. Ueber den α-Phenylacetessigester [1]). — Bei Gegenwart von Natriumäthylat condensirt sich Benzylcyanid mit Essigester nach der Gleichung: $CH_3.COOC_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CN = CH_3.CO.CH(C_6H_5).CN + C_2H_5.OH$ unter Bildung von *Acetobenzylcyanid*, $C_{10}H_9ON$, welches als gelbliches, leicht erstarrendes Oel erhalten wird. Es bildet weiſse Krystalle, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löst sich sehr schwer bezw. gar nicht in Petroläther, Ligroin und Wasser; aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkrystallisirt, schmilzt es bei 90°. Mit Wasserdämpfen ist das Keton flüchtig. Durch verdünnte Natronlauge oder Sodalösung wird es leicht aufgenommen und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid schwach moosgrün gefärbt. Zur Ueberführung in den *α-Phenylacetessigester*, $CH_3.CO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, wird das Nitril zunächst durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut alkoholische Lösung in den salzsauren Imidoäther verwandelt, welcher dann durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade bei Abwesenheit von freier Säure zerlegt wird. α-Phenylacetessigester ist ein wasserklares, stark lichtbrechendes Oel, siedet bei 11 mm Druck zwischen 145 und 147°, erleidet beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck starke Zersetzung und löst sich in überschüssigen Alkalien ziemlich leicht. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv dunkelviolett. Die Säurespaltung lieferte als Endproducte Essigsäure und Phenylessigsäure. Beim Erhitzen mit 10 proc. Schwefelsäure entsteht unter Kohlensäure- und Alkoholabspaltung Benzylmethylketon, $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5$. Die Natriumverbindung des α-Phenylacetessigesters bildet derbe Kryställchen oder ein sehr hygroskopisches Pulver; es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und dissociirt mit Wasser. Kupferacetat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes eine schmierig dunkelgrüne Kupferverbindung. Das *Phenylhydrazon des α-Phenylacetessigesters*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weiſsen Nadeln vom Schmelzp. 104°. Beim Erhitzen für sich auf 170°, oder auch durch halbstündiges Kochen mit Eisessig, findet unter Alkoholaustritt Ringschluſs statt.

---

[1]) Ber. 31, 3160—3164.



Das so entstandene *1-Phenyl-3-methyl-4-phenyl-5-pyrazolon* krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in weifsen Nädelchen, die bei 196° schmelzen. *Min.*

T. Klobb. Einwirkung von Anilin und von Phenylcarbimid auf Ketonsäuren der Reihe $C_nH_{2n-10}O_3$ [1]). — Während Haller[2]) bei der Einwirkung von Phenylcarbimid auf Carbonsäuren je nach der Temperatur, bei welcher die Reaction sich vollzog, ein Säureanhydrid oder Anilid erhielt, fand Verfasser, dafs bei der Einwirkung von Phenylcarbimid auf γ-Ketonsäuren neben den Anhydriden und Aniliden noch dritte Verbindungen entstehen, welche sich aus den Aniliden durch Wasserabspaltung bilden. Er erhielt bei der Einwirkung von *Phenylcarbimid* (6,7 g) auf *Phenylbutanonsäure-4 (β-Benzoylpropionsäure)* $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-COOH$ (10 g) bei 90 bis 100° neben Diphenylharnstoff *Phenylbutanonsäureanhydrid*, $(C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO)_2O$, in Gestalt einer zähen, gelben Masse. Erhitzt man aber bis 200°, so entsteht das *Anilid* und neben diesem noch ein Körper $C_{32}H_{16}N_2O_2$. Beide Körper bilden sich auch beim Erhitzen von Phenylbutanonsäure mit Anilin im geschlossenen Rohre auf 150 bis 170°. Das *Phenylbutanonsäureanilid*, $C_6H_5CO-CH_2-CH_2-CONHC_6H_5$, krystallisirt aus Benzol in kleinen Blättchen, aus Alkohol in grofsen Tafeln, schmilzt bei 145°, sublimirt bei etwas höherer Temperatur und löst sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, dagegen nicht in Ligroin. Der *Körper* $C_{32}H_{26}N_2O_2$, welcher aus dem Anilid durch Wasserabspaltung entsteht und sich auch beim Erhitzen des Anilids mit Acetylchlorid bildet, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 195° schmelzenden, in Benzol, Chloroform, Aether und Aceton leicht löslichen Nadeln. Beim Erhitzen gleicher Moleküle von *Phenylcarbimid* und *Phenylmethylbutanonsäure* (α-Methyl-β-benzoylpropionsäure), $C_6H_5-CO-CH_2-CH(CH_3)-COOH$, auf 100° wurde neben Diphenylharnstoff das *Phenylmethylbutanonsäureanhydrid* als blafsgrüne, zähe, aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten. Wurde aber das Erhitzen bis gegen 200° fortgesetzt, so entstand nicht das Anilid der Säure, sondern durch Wasserabspaltung aus demselben das *1,5-Diphenyl-3-methylpyrrolon*,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 389—399; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2046 ff. — [2]) JB. f. 1892, S. 1154 f.; f. 1893, S. 764 f.; f. 1895, S. 1729.

$C_{17}H_{15}NO$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 128 bis 130° schmelzenden, ohne Zersetzung sublimirenden, in Alkohol, Essigsäure und Benzol leicht löslichen Prismen krystallisirt und beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Phenylmethylbutanonsäure und Anilin gespalten wird. Das beim dreistündigen Erhitzen von Phenylmethylbutanonsäure (6,9 g) mit Anilin (3,45 g) im geschlossenen Rohre sich neben dem Pyrrolon bildende *Phenylmethylbutanonsäureanilid*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH(CH_3)-CONHC_6H_5$, krystallisirt aus Benzol, worin es schwerer löslich ist, wie das Pyrrolon, in weifsen, bei 188 bis 190° schmelzenden, ohne Zersetzung sublimirenden Nadeln. *Wt.*

Gustav Cramer. Ueber γ-Lactone von Phenolsäuren[1]. — Verfasser beschrieb Derivate des o-Oxydiphenylessigsäurelactons und des Phenyl-p- und -m-kresylessigsäurelactons. Das schon von Bistrzycki und Flatau[2] beschriebene o-Oxydiphenylessigsäurelacton wird durch Behandeln mit trockenem Salzsäuregas in absolut alkoholischer Lösung in den *o-Oxydiphenylessigsäure-Aethyläther*, $CH(-C_6H_5, -C_6H_4OH)COOC_2H_5$, übergeführt, welcher aus Benzol-Ligroin in sternförmig gruppirten, bei 104 bis 106° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht löslichen Prismen krystallisirt und beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zu der o-Oxydiphenylessigsäure verseift wird. Das durch Behandeln des o-Oxydiphenylessigsäurelactons (9 g) mit kalt gesättigter, wässeriger Ammoniaklösung in der Kälte entstehende *o-Oxydiphenylessigsäureamid*, $CH(-C_6H_5, -C_6H_4OH)CONH_2$, bildet feine, bei 161 bis 162° schmelzende, in Alkohol leicht, in heifsem Benzol und siedendem Wasser wenig lösliche Nadeln und spaltet beim Erhitzen auf 180° das addirte Ammoniak quantitativ wieder ab. Das *o-Oxydiphenylessigsäuremethylamid*, $CH(-C_6H_5, -C_6H_4OH)CONHCH_3$, durch Behandeln des o-Oxydiphenylessigsäurelactons (1,4 g) mit einer 33 proc. Methylaminlösung (20 g) in der Kälte gewonnen, erscheint in kleinen, bei 180 bis 182° schmelzenden, in heifsem Benzol löslichen, in Ligroin unlöslichen Nadeln. Das durch Kochen des o-Oxydiphenylessigsäurelactons mit Anilin im Ueberschufs dargestellte *o-Oxydiphenylessigsäureanilid*, $CH(-C_6H_5, -C_6H_4OH)CONHC_6H_5$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in glänzenden, weifsen, bei 143 bis 146° schmelzenden, in Alkohol, heifsem Benzol und heifsem Eisessig löslichen, in Aether fast unlöslichen Blättchen. Im Weiteren wurde durch Behandeln des o-Oxydi-

[1] Ber. 31, 2813—2821. — [2] Ber. 28, 989; 30, 124; JB. f. 1895, S. 1812; f. 1897, S. 2044 f.

phenylbromessigsäurelactons mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak das *o-Oxydiphenylaminoessigsäureamid*, $C(-C_6H_5, -C_6H_4OH, -NH_2)CONH_2$, erhalten. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 150 bis 151° und löst sich leicht in Alkohol, schwerer in heifsem Benzol und ist in Wasser und Ligroin unlöslich. Dafs dasselbe, gemäfs der Anschauung von Fittig[1]) über die Constitution der Additionsproducte von Ammoniak an Lactone, als Oxysäureamid aufzufassen ist, wird dadurch bewiesen, dafs es durch Kochen mit 25 proc. Salzsäure in die zugehörige Oxysäure, das *o-Oxydiphenylglycocoll*, $C(-NH_2, -C_6H_5, -C_6H_4OH)COOH$, übergeführt wird. Wäre es nach der Formel von Anschütz[2]) constituirt, hätte statt der Oxysäure ein Lacton gebildet werden müssen. Das so gewonnene *o-Oxydiphenylglycocoll* krystallisirt aus Alkohol in sehr hygroskopischen, bei 210 bis 215° schmelzenden, in heifsem Alkohol, verdünnter Salzsäure und kalter, verdünnter Sodalösung leicht, in heifsem Wasser schwerer, in heifsem Benzol fast nicht löslichen Nadeln. Sein *salzsaures Salz*, $C(-NH_2.HCl, -C_6H_5, -C_6H_4OH)COOH$, schmilzt nach vorherigem Erweichen unter Braunfärbung bei 275 bis 278°. Das durch Kochen des o-Oxydiphenylglycocollchlorhydrats mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gewonnene *o-Oxydiphenylacetaminoessigsäurelacton*, $C[-NH(COCH_3), -C_6H_5, -C_6H_4O]CO$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine, glänzende, bei 225 bis 228° schmelzende, in heifsem Alkohol lösliche, in Benzol, verdünnter Salzsäure und heifser, verdünnter Sodalösung unlösliche, in kochender Kalilauge aber lösliche Nadeln. Das in derselben Weise wie das o-Oxydiphenylessigsäureamid dargestellte *Phenyl-p-kresylessigsäureamid*, $CH[-C_6H_5, -C_6H_3(CH_3)OH]CONH_2$, erscheint in glänzenden, sternförmig gruppirten, bei 139 bis 140° schmelzenden Prismen und wird beim Behandeln mit rauchender Salzsäure in das Phenyl-p-kresylessigsäurelacton zurückverwandelt. Das nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau (l. c.) dargestellte und monokline Krystalle bildende *Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton*, $CBr[-C_6H_5, -C_6H_3(CH_3)O]CO$, wird durch Behandeln mit concentrirtem, wässerigen Ammoniak in das *Phenyl-p-kresylaminoessigsäureamid*, $C[-NH_2, -C_6H_5, C_6H_3(CH_3)OH]CONH_2$, übergeführt, welches glänzende, bei 146 bis 148° schmelzende Krystalle bildet und beim Kochen mit Salzsäure in das bei 190 bis 192° schmelzende, in fast allen Lösungsmitteln

---

[1]) Ann. Chem. 256, 147; JB. f. 1890, S. 1691 ff. — [2]) Ann. Chem. 259, 143; JB. f. 1890, S. 1580 f.

unlösliche *Phenyl-p-kresylglycocoll*, C[$-NH_2$, $-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$ OH]COOH, übergeht. Das *salzsaure Salz* desselben, C[$-NH_2$.HCl, $-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$OH]COOH, ist sehr leicht zersetzlich und spaltet schon beim Liegen im Exsiccator die Salzsäure ab. Das beim Kochen des Phenyl-p-kresylglycocolls mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entstehende *Phenyl-p-kresylacetaminoessigsäurelacton*, C[NH(COCH$_3$), $-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$O]CO, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 214 bis 216° schmelzenden, in Alkohol, heifsem Wasser und Benzol löslichen Nadeln. Durch halbstündiges Kochen mit 60 (gewichts-)proc. Alkohol (15 g) wurde das Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton in das glänzende, weifse, bei 122° schmelzende *Phenyl-p-kresyläthoxyessigsäurelacton*, C[OC_2H_5, $-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$O]CO, übergeführt, welches durch Kochen mit alkoholischem Kali zu der *Phenyl-p-kresyläthoxyessigsäure*, C[$-OC_2H_5$, $-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$OH]COOH, verseift wurde. Diese krystallisirt aus Benzol-Ligroin in feinen, zwischen 131 und 134° schmelzenden Nadeln. Das beim Behandeln des Phenyl-p-kresyläthoxyessigsäurelactons mit concentrirtem Ammoniak gewonnene *Phenyl-p-kresyläthoxyessigsäureamid*, C[$-OC_2H_5$, $-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$OH]CONH$_2$, bildet kleine, bei 103 bis 105° schmelzende Nadeln. Das dem isomeren p-Kresylderivat analog dargestellte *Phenyl-m-kresylessigsäureamid*, CH[$-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$ OH]CONH$_2$, fällt aus alkoholischer Lösung in glänzenden, bei 163 bis 166° schmelzenden, in Alkohol leicht, in heifsem Benzol weniger löslichen Prismen aus. Das *Phenyl-m-kresylbromessigsäurelacton*, CBr[$-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$O]CO, krystallisirt aus Benzol in hellgelben, glänzenden, bei 96 bis 97° schmelzenden, in kaltem Benzol und absolutem Alkohol löslichen, in kaltem Ligroin unlöslichen Tafeln und wird durch Kochen mit 93 proc. Alkohol in das glänzende, zwischen 91 und 93° schmelzende Prismen darstellende *Phenyl-m-kresyläthoxyessigsäurelacton*, C[$-OC_2H_5$, $-C_6H_5$, $-C_6H_3(CH_3)$O]CO, übergeführt. *Wt.*

A. Haller und A. Guyot. Ueber die Dimethylamido- und Diäthylamido-o-benzoyl- und -o-benzylbenzoësäuren und einige ihrer Derivate [1]). — Bezüglich der von den Verfassern [2]) schon früher beschriebenen *Dimethylamidobenzoylbenzoësäure*, C_6H_4[$-CO$ $C_6H_4N(CH_3)_2$, $-COOH$], ist nachzutragen, dafs dieselbe aus Wasser

[1]) Compt. rend. 126, 1248—1251. — [2]) Daselbst 119, 204; Bull. soc. chim. [3] 15, 551; 17, 582; JB. f. 1894, S. 1543 f.; f. 1897, S. 2050 f.

mit 1 Mol. Krystallwasser, aus Aethyl- bezw. Methylalkohol mit 1 Mol. Krystall-Aethyl- bezw. -Methylalkohol krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt nicht, wie früher (l. c.) angegeben, bei 199°, sondern die wasserfreie Säure schmilzt bei 203 bis 204°. Das *Baryumsalz*, $C_{32}H_{28}O_6N_2Ba . 2H_2O$, krystallisirt in hellgelben, schwach dichroïtischen, prismatischen Nadeln. Das *Magnesiumsalz*, $C_{32}H_{28}O_6N_2Mg . 6H_2O$, bildet grofse, gelbliche, schwach dichroïtische Krystalle. Das *Chloroplatinat*, $C_{32}H_{30}O_6N_2 . 2HCl . PtCl_4$, erscheint in orangerothen, durchsichtigen Prismen. Das bei der trockenen Destillation des Baryumsalzes entstehende und bei 92° schmelzende *Dimethyl-p-amidobenzophenon*, $C_6H_5COC_6H_4N(CH_3)_2$, ist mit der von Döbner[1]) als Benzodimethylanilin beschriebenen Verbindung identisch. Die beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Dimethylamidobenzoylbenzoësäure auf 130° oder in alkoholischer Lösung entstehende *Verbindung* $C_{22}H_{19}N_3O$, welche sich aus 1 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Säure unter Austritt von 2 Mol. Wasser bildet, krystallisirt in schönen, farblosen, bei 158° schmelzenden, in Alkohol und Aether wenig, in Chloroform und Benzol sehr leicht löslichen Nadeln. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie mit 1 Mol. Krystallbenzol in grofsen, glänzenden Prismen. Bei der Reduction der Dimethylamidobenzoylbenzoësäure in wässeriger Suspension mit Natriumamalgam erhält man *Dimethylamidomonophenylphtalid* (Dimethylanilinphtalid), $C_6H_4[-CO-O, -CH-C_6H_4N(CH_3)_2]$, in weifsen, perlmutterglänzenden, bei 188° schmelzenden, in Chloroform löslichen Blättchen. Dasselbe ist identisch mit dem von Ebert[2]) beschriebenen Dimethylamidomonophenylphtalid. Setzt man die Reaction länger fort, oder reducirt man die Dimethylamidobenzoylbenzoësäure mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung, so erhält man die *Dimethylamidobenzylbenzoësäure*, $C_6H_4[-CH_2-C_6H_4N(CH_3)_2, -COOH]$, welche aus Alkohol oder Essigsäure in stets schwach gelblich gefärbten, grofsen Prismen oder Blättchen krystallisirt und bei 174° schmilzt. Der *Methyläther*, $C_6H_4[-CH_2-C_6H_4N(CH_3)_2, -COOCH_3]$, bildet grofse, farblose, durchsichtige, bei 62° schmelzende, unzersetzt destillirende Prismen und giebt beim Behandeln in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd intensiv violette Färbung. Die ebenfalls schon früher (l. c.) beschriebene *Diäthylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_6H_4(-COC_6H_4N(C_2H_5)_2, -COOH]$, krystallisirt aus Methyl- resp. Aethylalkohol mit 1 Mol. Krystall-

[1]) Ber. 13, 2225; 14, 1837; JB. f. 1880, S. 615 f.; f. 1881, S. 461. — [2]) Chemikerzeit. 19, 2039; JB. f. 1895, S. 1819.

alkohol. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 180°. Bei der Condensation mit Diäthylanilin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder Phosphortrichlorid giebt sie *Diäthylanilinphtaleïn*, welches schöne, bei 128° schmelzende, in Alkohol und Aether wenig, in Chloroform und Benzol leicht lösliche Blättchen oder Nadeln bildet. Ebenso wie die Dimethylamidobenzoylbenzoësäure giebt auch die Diäthylamidobenzoylbenzoësäure bei mäfsiger Reduction ein nicht näher untersuchtes *Phtalid*. Durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge wird sie in die dicke, durchsichtige, bei 108° schmelzende Tafeln darstellende *Diäthylamidobenzylbenzoësäure* übergeführt. Die von Bindschedler[1]) durch Condensation gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Diäthylamino-m-oxyphenol gewonnene *Diäthylamido-m-oxy-o-benzoylbenzoësäure* bildet feine, weifse, bei 203° unter Zersetzung schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Nadeln und wird durch Reduction mit Zinkstaub und Kalilauge in die *Diäthylamino-m-oxybenzylbenzoësäure*, $C_6H_4[-CH_2-C_6H_3(-OH, -N\{C_2H_5\}_2), -COOH]$, übergeführt, die aus Essigsäure in kleinen, weifsen, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Wt.*

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Paul Fritsch. Ueber das Condensationsproduct des Chlorals mit 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester und eine Synthese des Meconins[2]). — Im Hinblick auf die dem Verfasser[3]) früher gelungene Condensirung von Chloral mit den alkylirten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern versuchte er auch das *Chloral* in analoger Weise mit dem *2,3-Dimethoxybenzoësäureester* zu condensiren, wobei er *5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid* erhielt, das zu einer Synthese des *Meconins* führte, welches ja nach den Untersuchungen von Wegscheider[4]) wegen seiner nahen Beziehungen zu der Opiansäure und Hemipinsäure als *5,6-Dimethoxyphtalid* aufzufassen ist. Die als Ausgangsmaterial der Untersuchung dienende *Guajacolcarbonsäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH, -OCH_3).H_2O$, welche nach den Angaben der Firma Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden[5]) mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiren und wasserfrei bei 148 bis 150° schmelzen soll, krystallisirt in Wirklichkeit nur mit 1 Mol. Krystallwasser und

[1]) Monit. scientif. Patente 1896, S. 154; 1897, S. 57; JB. f. 1897, S. 2074. — [2]) Ann. Chem. 301, 352—361. — [3]) Daselbst 296, 344; JB. f. 1897, S. 2075 ff. — [4]) Monatsh. Chem. 3, 367; JB. f. 1882, S. 927 ff. — [5]) Siehe Patentschrift: Ber. 23, Ref. 418; JB. f. 1890, S. 2701.

schmilzt bei 152°. Bei der Methylirung in der üblichen Weise in methylalkoholischer Lösung geht sie in den *2-Oxy-3-methoxybenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3(-COOCH_3, -OH, -OCH_3)$, über, welcher aus Methylalkohol in concentrisch gruppirten, bei 63° schmelzenden Nadeln krystallisirt und durch Versetzen in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(-COOCH_3, -OK, -OCH_3)$, verwandelt wird, das durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodmethyl im Ueberschufs im geschlossenen Rohre auf 140° in den *2,3-Dimethoxybenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3(-COOCH_3, -OCH_3, -OCH_3)$, übergeführt wird. Derselbe bildet glasglänzende, tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 47° und siedet unter 50 mm Druck bei 184 bis 185°. Seine Condensirung mit Chloral wurde in der Weise vollzogen, dafs molekulare Mengen des Esters und von Chloral mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäfse vier bis fünf Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen wurden, das Reactionsgemisch dann auf Eis gebracht und das hierbei sich ausscheidende harzige Product mehrmals mit Wasser durchgeknetet uud aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das so gewonnene *5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid*, $(CH_3O)_2C_6H_2[-CO-O, -CHCCl_3]$, krystallisirte in sternförmig gruppirten, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslichen, bei 104° schmelzenden Nadeln und wird beim Behandeln mit der fünf- bis sechsfachen Menge 20 proc. Natronlauge bei etwa 50° zu einer *Säure* $C_{11}H_{12}O_7 . 2H_2O$ verseift, die aus wasserhaltigem Essigäther in Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt, keinen Schmelzpunkt zeigt und vielleicht als eine *2-Carboxyl-3,4-dimethoxymandelsäure* aufgefafst werden dürfte. Auffallender Weise leitet sich das aus ihr dargestellte *Baryumsalz*, $(C_{11}H_9O_6)_2Ba . 4H_2O$, von einer um 1 Mol. Wasser ärmeren *Säure*, $C_{11}H_{10}O_6$, ab, welche vielleicht die eigentlich erwartete *5,6-Dimethoxyphtalidcarbonsäure* darstellt. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt die *Säure* $C_{11}H_{12}O_7$ unter gleichzeitiger Verkohlung theilweise zu einer krystallinisch erstarrenden Masse, welche aus glänzenden, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln krystallisirte und sich als vollständig identisch mit dem von Wegscheider (l. c.) beschriebenen *Meconin* erwies. *Wt.*

Welmans. Die Identitätsreaction des Santonins [1]). — Verfasser bemerkt zunächst, dafs beim Arbeiten nach der Vorschrift

[1]) Pharm. Zeitg. 43, 908; Ref. Chem. Centr. 70, I, 381.

des D. A.-B. III. die bekannte Violettfärbung nicht immer eintritt. Er empfiehlt folgendes Verfahren: man übergiefst 0,05 bis 0,1 g Santonin mit etwa 2 ccm Schwefelsäure, setzt etwa ebenso viel Alkohol und, nach dem Umschütteln, zwei bis drei Tropfen Eisenchlorid zu. Man erhält eine anfangs blutrothe, dann rasch violett werdende, beständige Färbung. *Min.*

A. Andreocci und P. Bertolo. Ueber zwei neue Desmotroposantonine[1]). — Die Verfasser stellten zuerst fest, dafs, ebenso wie Chlor- und Bromwasserstoffsäure, so auch Orthophosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure das Drehungsvermögen des *Santonins*, $C_{15}H_{18}O_3$, erhöhen. Sie erhielten ferner *Links-Desmotroposantonin*, $C_{15}H_{18}O_3$, durch Lösen von 1 Thl. Santonin in 30 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,82 und 1 Vol. Wasser), Versetzen der Lösung unter stetem Rühren und Abkühlen mit 5 Thln. Wasser und schliefsliches 24 stündiges Erhitzen der Lösung auf 50 bis 60°. Dasselbe krystallisirt in harten, strahlenförmig angeordneten, bei 194° schmelzenden, in siedendem Wasser und Aether schwer, in Alkohol, Essigsäure und Chloroform leicht löslichen Prismen und besitzt ein specifisches Drehungsvermögen von $\alpha_D = -139,4^0$ in absolut alkoholischer Lösung. Es reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin, giebt aber leicht eine Aethyl- und eine Acetylverbindung, die sich wie Phenoläther verhalten. Durch sechsstündiges Erhitzen im Wasserbade mit 72 proc. Essigsäure (40 Thln.) und Zinkstaub im Ueberschufs wird das Links-Desmotroposantonin (1 Thl.) in eine *Rechtssantonige Säure* übergeführt. Das durch 48 stündiges Behandeln von Links-Desmotroposantonin (10 g) in einer Lösung von alkoholischer Natronlauge (2 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol) mit Jodäthyl (20 g) gewonnene *Links-Aethyldesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_2$ $-OC_2H_5$, krystallisirt in dicken, bei 82° schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther sehr leicht, in Wasser und kalter Alkalilauge nicht löslichen Prismen, besitzt ein specifisches Drehungsvermögen von $\alpha_D^{27^0} = -129,3^0$ und giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure rechtsäthylsantonige Säure. *Links-Acetyldesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_2$ $-OCOCH_3$, durch halbstündiges Kochen von Links-Desmotroposantonin mit dem zehnfachen Gewicht an Essigsäureanhydrid

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, II, 318—326; Gazz. chim. ital. 28, II, 529—540; Ber. 31, 3131—3133.

und dem doppelten Gewicht an geschmolzenem Natriumacetat dargestellt, bildet kleine, glänzende, bei 154° schmelzende, in Alkohol und Essigsäure lösliche, in Wasser und kalter Alkalilauge fast unlösliche, nadelförmige Prismen, besitzt ein specifisches Drehungsvermögen von $\alpha_D^{27°} = - 122,9°$ und giebt beim Kochen mit wässeriger, verdünnter Kalilauge wieder das ursprüngliche Links-Desmotroposantonin. Hiernach besitzt das Links-Desmotroposantonin die gröfste Analogie mit den beiden anderen schon bekannten rechtsdrehenden Desmotroposantoninen, besonders mit dem bei 189° schmelzenden Iso-Desmotroposantonin, welches mit der linkssantonigen Säure correspondirt. Ob aber das Links-Desmotroposantonin die enantiomorphe Form des Iso-Desmotroposantonins ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, obwohl beide enantiomorphe links- und rechtssantonige Säuren geben. Dagegen besteht die gröfste Aehnlichkeit zwischen ihren Aethylderivaten, und ebenso auch zwischen ihren Acetylderivaten, abgesehen von der Richtung ihres specifischen Drehungsvermögens. Durch ihre Vereinigung erhält man wirklich die correspondirenden Racemderivate, welche sich von ihren activen Componenten durch ihre Krystallform, ihren Schmelzpunkt und ihre geringere Löslichkeit in den Lösungsmitteln unterscheiden. So wurde das inactive *Desmotroposantonin*, $C_{15}H_{18}O_3$, durch Erhitzen des aus den beiden Acetylverbindungen hergestellten racemischen Acetyldesmotroposantonins mit verdünnter Kalilauge dargestellt. Es krystallisirt in strahlenförmig angeordneten, bei 198° schmelzenden, in den gewöhnlichen organischen Solventien löslichen Nadeln, verhält sich optisch inactiv und wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu der bei 153° schmelzenden, racemischen santonigen Säure reducirt. Das durch Krystallisation eines äquimolekularen Gemisches von Iso-Aethyl- und Linksäthyldesmotroposantonin aus Alkohol dargestellte *inactive Aethyldesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_2{-}OC_2H_5$, bildet kleine, nadelförmige, bei 106° schmelzende Prismen, die sich in den gewöhnlichen, organischen Solventien etwas weniger leicht lösen, wie die beiden Stereoisomeren. Das in ähnlicher Weise durch Vereinigung der beiden Stereoisomeren gewonnene *inactive Acetyldesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_2{-}OCOCH_3$, stellt bei 145° schmelzende Prismen dar. Die beiden hier beschriebenen neuen Desmotroposantonine sind von Wichtigkeit für die Stereoisomerie der Phenolformen des Santonins und der mit diesen correspondirenden santonigen Säuren. Für jede der vier santonigen Säuren ist jetzt das correspondirende Desmotroposantonin bekannt. *Wt.*

Edgar Wedekind. Ueber stickstoffhaltige Derivate der Santonsäure [1]). — Die Santonsäure wird am besten durch 12 stündiges Kochen von 100 g Santonin und 130 g Baryt in concentrirter wässeriger Lösung gewonnen; die in Freiheit gesetzte Säure wird mit Aether aufgenommen und aus Alkoholäther umkrystallisirt. Die Santonsäure reagirt, im Gegensatz zur Santoninsäure, sehr leicht in alkalischer Lösung mit Diazoniumchloriden. Mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht *Disazosantonsäure*, $C_{27}H_{28}O_4N_4$. Der neue, gelbe Körper schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kaltem, verdünntem Alkohol bei 125 bis 130°; er löst sich leicht in Alkalien und in Ammoniak und liefert ein gelbgrünes Silbersalz, welches mit Jodalkylen die entsprechenden Ester liefert. Durch Reduction der Säure mit Zinnchlorür uud Salzsäure erhält man eine tiefrothe Lösung, die, mit Wasser gefällt, einen leuchtendrothen Niederschlag liefert. Das Reductionsproduct ist wahrscheinlich das Chlorhydrat einer primären Base; es liefert in wässeriger Lösung ein rothes Chloroplatinat. *Min.*

J. Tscherniac. Bemerkungen zu den Mittheilungen von John Procházka. Oxydation des Naphtalins mittelst Permanganat [2]). — Verfasser wies darauf hin, dafs die Behauptung von Procházka [3]), Verfasser habe in seinen Phtalsäure-Patenten keine genauen Angaben über die Bedingungen gemacht, unter denen die *Oxydation des Naphtalins* auszuführen wäre, eine irrige sei, da in denselben sowohl für Permanganat als für das viel günstigere Manganat sorgfältig ausgearbeitete Vorschriften enthalten sind. *Wt.*

Franz Sachs. Ueber die Bromirung alkylirter Phtalimide und einige Derivate des Methylphtalimids [4]). — Die als Ausgangsmaterial für die hier beschriebenen Versuche dienenden alkylirten Phtalimide wurden nach dem Vorgang von A. Michael [5]) durch Destillation der sauren phtalsauren Aminsalze dargestellt. Das so gewonnene *Methylphtalimid* siedet unter 761 mm Druck bei 285,7°, das *Aethylphtalimid* unter 758 mm Druck bei 285,0°, das *Propylphtalimid* unter 758 mm Druck bei 296,9°, das *Isopropylphtalimid* unter 761 mm Druck bei 286,0° und das *Butylphtalimid* unter 758 mm Druck bei 311,8°. Beim Behandeln von *Methylphtalimid* (24 g) bei 160 bis 170° mit Brom (30 bis 35 g) wurde nur *Monobrommethylphtalimid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2Br$, erhalten, welches aus Chloroform oder Benzol in flachen radialfaserigen Kugeln oder in zugespitzten, rhombischen Prismen

[1]) Ber. 31, 1680—1682. — [2]) Daselbst, S. 139. — [3]) Ber. 30, 3108; JB. f. 1897, S. 2067. — [4]) Ber. 31, 1225—1233. — [5]) Ber. 10, 1645; JB. f. 1877, S. 765.

krystallisirt, bei 149 bis 150° schmilzt, in den meisten Solventien in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist und einen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Dafs das Brom in dem Monobrommethylphtalimid in die Methylgruppe eingetreten ist, ergiebt sich daraus, dafs dasselbe beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung: $C_6H_4(CO)_2NCH_2Br + 3H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + NH_4Br + CH_2O$ in Phtalsäure, Bromammonium und Formaldehyd gespalten wird. Jod bezw. Cyan an Stelle des Broms in das Monobromphtalimid einzuführen, gelang nicht, indem beim Behandeln desselben mit Jod bezw. Cyankalium in alkoholischer Lösung Methoxy- bezw. Aethoxymethylphtalimid erhalten wurde. Das durch Behandeln von Monobrommethylphalimid (48 g) in absolut methylalkoholischer Lösung (120 ccm) mit fein gepulvertem Cyankalium (1,5 g) gewonnene *Methoxymethylphtalimid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-OCH_3$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 120 bis 121° schmelzenden, in allen üblichen Solventien in der Wärme leicht löslichen Nadeln. Das *Aethoxymethylphtalimid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-OC_2H_5$, wurde einmal beim Behandeln von Monobrommethylphtalimid (2,4 g) in absolut äthylalkoholischer Lösung mit Jodkalium (1,6 g) und ferner auch an Stelle des erwarteten Methylendiaminderivates beim Behandeln des Monobrommethylphtalimids (2,4 g) in alkoholisch ätherischer Lösung mit Urethannatrium (1,15 g) erhalten und bildet, zuerst aus Alkohol und dann aus Ligroin oder Benzol krystallisirt, schöne, weifse, bei 83° schmelzende, in den meisten Solventien in der Wärme ziemlich leicht lösliche, oft 6 bis 8 cm lange Nadeln und siedet unzersetzt bei 325° (corr.). Schon beim Kochen mit Wasser verliert das Monobrommethylphtalimid sein Brom und geht dabei in *Oxymethylphtalimid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-OH$, über, welches, aus Toluol umkrystallisirt, bei 141 bis 142° schmilzt und sich in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Benzol und Toluol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer, dagegen in Aether, Chlorkohlenstoff und Ligroin auch in der Wärme sehr schwer und in der Kälte fast gar nicht löst. Beim Erhitzen auf 184° zerfällt es nach der Gleichung: $C_6H_4(-CO-, -CO-)-NCH_2-OH = C_6H_4(CO-, -CO-)=NH + CH_2O$ in Phtalimid und Formaldehyd. In analoger Weise spaltet sich das Aethoxymethylphtalimid nach der Gleichung: $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-OC_2H_5 + 3H_2O = C_6H_4(-CO-, -CO-)(OH)_2 + CH_2O + C_2H_5OH + NH_3$. Beim Behandeln mit kalter, rauchender Jodwasserstoffsäure giebt das Oxymethylphtalimid ein *Jodhydrat*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-OH.HJ$, welches aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff in sehr

gut ausgebildeten, 1/2 cm grofsen, dicken, bei 148 bis 150° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in heifsem Alkohol, Benzol, Toluol u. s. f. leicht löslichen, monoklinen Prismen mit Pyramiden krystallisirt. Durch ganz kurzes Aufkochen mit der fünf- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid wird das Oxymethylphtalimid in den aus Essigäther in schneeweifsen, kurzen, bei 207° schmelzenden, in heifsem Alkohol schwer, in heifsem Eisessig und Essigäther leicht löslichen Prismen krystallisirenden *Diphtalimidodimethyläther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-O-CH_2-N=(-CO-, -CO)C_6H_4$, übergeführt. Kocht man aber das Oxymethylphtalimid längere Zeit (etwa eine halbe Stunde) mit Phosphoroxychlorid, so erhält man einen chlorhaltigen Körper, in welchem wahrscheinlich das *Chlorid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2Cl$, vorliegt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin, schwer löslich in Aether und leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Essigäther und Benzol. Sein Schmelzpunkt wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 125 bis 128°, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 132 bis 133° gefunden. Während das Methylphtalimid beim Behandeln mit Brom nur das Monobrommethylphtalimid liefert, erhält man bei der Einwirkung von Brom (etwa 80 g) auf Aethylphtalimid (28,8 g), zuerst bei 150° und schliefslich bei 190°, das *Tribromäthylphtalimid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-C_2H_2Br_3$, welches ebenfalls aus dem aus Phtalimidkalium und Aethylenbromid erhältlichen Bromäthylphtalimid, $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-CH_2Br$, beim Behandeln mit Brom gewonnen wird. Aus Chloroform scheidet es sich in rein weifsen, bei 190 bis 191° schmelzenden, in Alkohol sehr schwer, in heifsem Essigäther leicht löslichen Krystallen aus. Beim Behandeln mit stärkster, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure spaltet es sich nach der Gleichung: $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-C_2H_2Br_3 + 4H_2O = C_6H_4(-COOH, -COOH) + NH_3 + 2HBr + CH_2BrCOOH$, ein Beweis, dafs das Brom bei der Bromirung des Aethylphtalimids nicht in den Benzolkern, sondern in die Aethylgruppe eingetreten ist. Ob das Tribromäthylphtalimid nun die Formel $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CH_2-CBr_3$ oder die Formel $C_6H_4(-CO-, -CO-)=N-CBr_2-CH_2Br$ besitzt, konnte noch nicht entschieden werden. *Wt.*

Franz Sachs. Eine Condensation von Phtalimid mit Formaldehyd [1]). — Verfasser erhielt das früher beschriebene *Oxymethylphtalimid* [2]) auch durch Behandeln von Phtalimid mit Form-

---

[1]) Ber. 31, 3230—3235. — [2]) Daselbst, S. 1225; vgl. das vorangehende Referat.

aldehyd, und zwar entsteht dasselbe schon beim Erhitzen der alkoholischen Lösung beider Körper, ferner beim Lösen von Phtalimid in 40 proc. Formaldehydlösung und am besten beim Erhitzen einer etwa 10 proc. Formaldehydlösung mit Phtalimid im geschlossenen Rohr auf 100°. Das Phtalimid verhält sich gegen Formaldehyd wie ein secundäres Amin [1]), und es dürfte in allen Fällen, wo eine Imidogruppe in dem Körper, mit dem Formaldehyd sich verbindet, enthalten ist, eine Condensation zur Gruppe $N-CH_2-OH$ eintreten, also disubstituirte Derivate des Aminomethanols gebildet werden. Versuche, das Phtalimid mit anderen Aldehyden, wie Acetaldehyd, Chloralhydrat, Benzaldehyd, zu condensiren, blieben erfolglos. Dagegen lassen sich beim Zusammenbringen von Phtalimid mit Formaldehyd und einem secundären Amin leicht Methylendiaminderivate von der allgemeinen Formel $C_6H_4(CO)_2N-CH_2-NR_2$ erhalten, welche auch von dem Brommethylphtalimid ausgehend durch Einwirkung von Aminen in Benzollösung gewonnen werden. Aus diesen Verbindungen die Phtalylgruppe abzuspalten und so Methylendiamine NH_2-CH_2-NHR bezw. $NH_2-CH_2-NR_2$ darzustellen, gelang bisher nicht. Das durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von 10 g Phtalimid mit 25 ccm einer wässerigen, 10 proc. Formaldehydlösung im geschlossenen Rohre auf 100° gewonnene *Oxymethylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2N-CH_2-OH$, zeigt gegen Formaldehydreagentien folgendes Verhalten: 1. es giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keine Reaction, 2. es reducirt stark alkalische ammoniakalische Silberlösung; 3. es giebt mit Nefsler'schem Reagens sofort Graufärbung; 4. es giebt mit fuchsinschwefliger Säure keine Färbung; 5. es giebt mit Anilinwasser bei gewöhnlicher Temperatur nach halbstündigem Stehen eine leichte Trübung, und giebt 6. keine Morphinreaction. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs wird das Oxymethylphtalimid in die bei 114° erweichende, bei 118° schmelzende, in Alkohol und Aether in der Kälte schwer, in der Wärme leicht lösliche *Acetylverbindung*, $C_6H_4(CO)_2N-CH_2-OCOCH_3$, übergeführt. Das *Phtalylpiperylmethylendiamin*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)N-CH_2-N(-CH_2-CH_2-, CH_2-CH_2)=CH_2$, welches entsteht, indem man Phtalimid (14,7 g) mit verdünntem Alkohol übergiefst, 40 proc. Formaldehydlösung (8 ccm) und danach Piperidin (8,5 g) hinzufügt und das Gemisch dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, krystallisirt aus 80 proc. Alkohol in langen Nadeln oder rhombischen Täfelchen,

---

[1]) Siehe Henry, Bull. soc. chim. [3], 13, 158.

schmilzt bei 117 bis 118°, ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht, in Wasser nicht löslich und giebt mit Pikrinsäure eine gelbe, schwer lösliche Verbindung. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zerfällt es in Phtalsäure, Ammoniak, Formaldehyd und Piperidin. Erhitzt man 7,5 g Phtalimid mit 6 ccm 40 proc. Formaldehydlösung, 4,2 g Piperidin und etwas verdünntem Alkohol mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 100°, so entsteht bei 130° schmelzendes *Methylphtalimid* neben dem Phtalylpiperylmethylendiamin. Bei der Condensation von Phtalimid mit Formaldehyd und Tetrahydrochinolin wurde eine glasige, rothbraune, in allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Ligroin unlösliche Verbindung erhalten, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Während beim Lösen von Oxymethylphalimid in reinem Anilin sich Formaldehyd abspaltet, erhält man bei der Einwirkung einer wässerigen Anilinlösung auf Oxymethylphtalimid das *Phtalylmethylenphenyldiamin*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)N-CH_2-NHC_6H_5$, welches aber am bequemsten durch Behandeln von Brommethylphtalimid (4,8 g) in Benzollösung mit Anilin (3,7 g) dargestellt wird. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben, rechteckigen Täfelchen oder zum Theil schief abgeschnittenen Säulen. Neben demselben entsteht noch in geringer Menge ein weifser, sehr schwer löslicher, bei 257° schmelzender Körper, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Das durch Einwirkung von 4,3 g Phenylhydrazin auf 4,8 g Brommethylphtalimid in Benzollösung dargestellte *Phtalimidomethylenphenylhydrazin*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)N-CH_2NHNHC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in lanzettförmigen, bei 120 bis 121° schmelzenden, rein gelben, in verdünnten Mineralsäuren nicht, in concentrirten unter Rothfärbung löslichen Nadeln. *Wt.*

H. Limpricht. Ueber die Dimethylanilinphtaloylsäure [1]). — Beim Erhitzen eines Gemenges von Dimethylanilin und Phtalsäureanhydrid mit Chlorzink entsteht das bereits von O. Fischer [2]) untersuchte Dimethylanilinphtaleïn. Bei Anwendung von Chloraluminium an Stelle des Chlorzinks in Chloroformlösung hat Verfasser die *Dimethylanilinphtaloylsäure*, $CO_2H . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, erhalten. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, gelben Säulen oder in gelblichen, rhombischen, tafelförmigen Krystallen mit Krystallalkohol. Sie schmilzt bei 205°, löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigäther, schwer in Aether, Chloroform und Benzol, nicht in Wasser. Das Baryumsalz, $(C_{16}H_{14}O_3N)_2Ba$, bildet

[1]) Ann. Chem. 300, 228—239. — [2]) Daselbst 206, 92; JB. f. 1877, S. 470.

hellgelbe, säulenförmige, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle; das Silbersalz (weifse Krystalle) schmilzt gegen 180°, das Chlorhydrat, $C_{16}H_{15}O_3N.HCl$ (dünne Blättchen), bei etwa 190°. *Nitrosodimethylanilinphtaloylsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(NO)N(CH_3)_2$, aus der Dimethylanilinphtaloylsäure und salpetriger Säure, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, schmilzt wasserfrei bei 164°, ist leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Aether, kaum in Ligroin löslich. Das Baryumsalz bildet rothe, prismatische Krystalle. Beim Kochen der Säure mit Natronlauge bildet sich in sehr geringer Menge *Nitrosophenolphtaloylsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(NO).OH$, welche aus Essigäther in hellgelben, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 178° erhalten wird. — *Dimethylanilinphtalid*, $\underbrace{O.CO.C_6H_4.CH}.C_6H_4.N(CH_3)_2$, entsteht beim kurzen Erwärmen der Dimethylanilinphtaloylsäure mit Ammoniak und Zinkstaub auf dem Wasserbade, krystallisirt aus heifsem Alkohol in dünnen Blättchen vom Schmelzp. 188°, löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Aceton, weniger in Alkohol und sehr schwer in Aether. Es löst sich in Natronlauge, wird durch Essigsäure unverändert ausgefällt und giebt ein *Nitrosoderivat*, welches aus Alkohol in orangegelben Blättchen vom Schmelzp. 157° krystallisirt und durch Erhitzen mit Natronlauge *Nitrophenolphtalid*, $\underbrace{O.CO.C_6H_4.CH}.C_6H_3(NO).OH$, (nadelförmige, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 153°) liefert. Letztere Verbindung löst sich in Barytwasser unter Bildung des Salzes $[C_6H_3(NO)(OH).CH(OH).C_6H_4.CO_2]_2Ba$ (rothe Krystalle). — *Dimethylanilinhydrophtaloylsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, bildet sich, wenn Dimethylanilinphtaloylsäure 12 Stunden mit Zinkstaub und Ammoniak auf 70 bis 80° erwärmt wird, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 173° und ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Salzsäure, schwer in Benzol. Das Baryumsalz krystallisirt in sehr kleinen, weifsen Prismen. Die *Nitrosoverbindung*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(NO)N(CH_3)_2$, bildet orangerothe, monokline Krystalle vom Schmelzp. 133° und löst sich leicht in Alkohol, Essigäther und Benzol, schwer in Aether. *Min.*

A. Piutti und R. Piccoli. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p- und m-Oxydiphenylamin [1]. — Durch seine Untersuchung über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf secundäre Monamine hatte Piutti [2]) schon früher nachgewiesen, 1. dafs

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 370—382; Ber. 31, 1327—1333. — [2]) JB. f. 1883, S. 1165 ff.; f. 1885, S. 779 ff.

gleiche Moleküle Anhydrid und Amin sich direct ohne Wasserabspaltung zu einer doppelt substituirten Phtalaminsäure vereinigen, 2. dafs 1 Mol. Anhydrid mit 2 Mol. Amin unter Wasserabspaltung reagirt, indem ein vierfach substituirtes Derivat eines asymmetrischen Diamidophtalids entsteht und 3. dafs die zweifach substituirte Phtalaminsäure sich während des Entstehens unter Salzbildung mit der secundären Base vereinigt, die noch nicht in Reaction getreten ist, wobei sich dann unter Wasserabspaltung ein substituirtes Phtalid bildet. Hierbei wird der Sauerstoff für das austretende Molekül Wasser von dem schon mit einem Monaminrest verbundenen Carbonyl, nicht aber von dem Hydroxyl der Carboxylgruppe genommen; der einwerthige Monaminrest sättigt dann eine der beiden frei werdenden Valenzen des Kohlenstoffs, während die andere sich mit dem Sauerstoff verbindet. Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf m-Oxydiphenylamin (m-Amidophenol) in Gegenwart wasserentziehender Mittel gelangte man dann später zu den schönen Rhodaminfarbstoffen [1]), wobei aber keine den von Piutti (l. c.) mit sauerstofffreien Basen erhaltenen Amidoderivaten analoge Körper isolirt wurden. Die Verfasser haben nun ihre früheren Arbeiten über die Derivate zweibasischer Säuren mit Amidophenolen auch auf sauerstoffhaltige, secundäre Basen ausgedehnt, einmal, um zu sehen, ob dieselben auch Amidoderivate liefern, und ferner, um sie mit den in hohem Grade antipyretische und analgetische Eigenschaften besitzenden entsprechenden Derivaten der Amidophenole in medicinischer Hinsicht zu vergleichen. Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p- und m-Oxydiphenylamin fanden sie nun: 1. dafs die zweifach substituirten Phtalaminsäuren sich hier ebenso leicht bilden, wie mit sauerstofffreien Aminen, aber weniger beständig sind und sich bei Schmelzpunktstemperatur unter Bildung von Anhydrid und Wasser zersetzen; 2. dafs bei denjenigen Derivaten der Phtalaminsäure, deren Carboxylwasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, die Zersetzung schon unterhalb des Schmelzpunktes erfolgt, und dafs sich, wenn dagegen der Wasserstoff der Phenolgruppe ersetzt ist, kein Farbstoff oder nur oberhalb des Schmelzpunktes bildet, in welchem Falle die Bildung der chinoïden Gruppe erfolgt, und 3., dafs substituirte Phtalide nicht gebildet werden oder wenigstens nicht erhalten

---

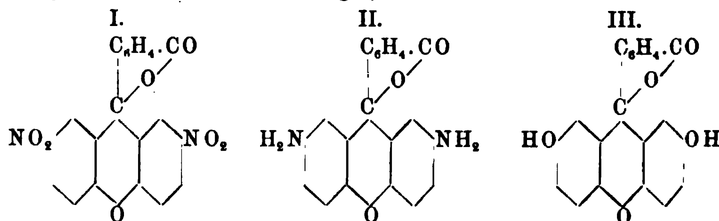
[1]) D. R.-P. Nr. 44002 vom 13. Nov. 1887; D. R.-P. Nr. 45263 vom 14. Febr. 1888; D. R.-P. Nr. 47451 vom 18. März 1888; D. R.-P. Nr. 48367 vom 3. Juli 1888; D. R.-P. Nr. 48731 vom 1. Februar 1889; D. R.-P. Nr. 51983 vom 15. Dec. 1888.

werden konnten, indem bei Anwendung von m-Oxydiphenylamin die Wasserabspaltung zwischen den Wasserstoffatomen der Phenylgruppe zweier Moleküle Amin und dem Carboxylsauerstoff des Phtalsäureanhydrids erfolgt, so dafs sich an Stelle des Phtalids das entsprechende Rhodamin bildet. Die beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und p-Oxydiphenylamin auf 195° entstehende *p-Oxydiphenylphtalaminsäure*, $OH{-}CO{-}C_6H_4{-}CO{-}\underset{[1]}{N}(-C_6H_5, -C_6H_4{-}\underset{[4]}{OH})$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, oder schwach gelblich gefärbten, krystallwasserfreien, bei 191 bis 192° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol, Essigsäure und Aether löslichen Prismen. In Salpetersäure löst sie sich in der Wärme mit gelber Farbe, mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine intensiv blaue Färbung, welche auf Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwindet. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verliert die Säure Wasser und scheidet unter Bildung brauner Massen Anhydrid ab. Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{14}NO_4Ag . 3^1/_2 H_2O$, ist schwach gefärbt. Das *Kupfersalz*, $(C_{20}H_{14}NO_4)_2Cu . 4H_2O$, ist von hellgrüner Farbe. Der *Aethyläther* bildet leichte, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte, bei 166 bis 168° schmelzende Nadeln. Die durch Behandeln einer Lösung der p-Oxydiphenylphtalaminsäure in alkoholischer Kalilauge mit Jodmethyl gewonnene *p-Methoxydiphenylphtalaminsäure*, $C_{21}H_{17}NO_4$, erscheint als amorphes, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether und Aceton leicht lösliches, bei 90 bis 92° schmelzendes Pulver. Das *Silbersalz*, $C_{21}H_{16}NO_4Ag$, ist in Wasser etwas löslich. Die analog dargestellte *p-Aethoxydiphenylphtalaminsäure*, $C_{22}H_{19}NO_4$, schmilzt bei 80 bis 82°. Diese beiden Säuren geben, ebenso wie der p-Oxydiphenylphtalaminsäure-Aethyläther, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure lebhaft blau gefärbte Producte, deren Farbe bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser wieder verschwindet. Auch Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid geben mit der p-Oxydiphenylphtalaminsäure ungefärbte, in Alkohol, Aether und Essigsäure sehr leicht, in Wasser nicht lösliche Producte. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 2 Mol. p-Oxydiphenylamin wurden nur harzige Producte erhalten. Die beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. m-Oxydiphenylamin auf etwa 120° entstehende *m-Oxydiphenylphtalaminsäure*, $OH{-}CO{-}C_6H_4{-}CO{-}\underset{[1]}{N}(-C_6H_4{-}\underset{[3]}{OH}, -C_6H_5)$, bildet schwach gefärbte, krystallinische, bei 185° sich violett färbende und bei 191 bis 192° schmelzende, in Alkohol und Sodalösung lösliche Krusten.

Sie ist einbasisch, das Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser löslich, das Ammoniumsalz weniger. Die Salze der Schwermetalle sind unlöslich. Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{14}NO_4Ag$, erscheint als weifser, voluminöser Niederschlag. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphoroxychlorid oder concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bildet die Säure leicht das Rhodamin, welches auch beim einfachen Erhitzen der Säure bis auf ihren Schmelzpunkt entsteht. Schmilzt man die Säure mit gleichen Molekülen Anhydrid und Amin, so tritt die Bildung des Farbstoffes schon unter 170° ein. Der *Aethyläther*, $C_{20}H_{14}NO_4(C_2H_5)$, bildet glänzende, krystallinische, bei 155 bis 157° unter Bildung einer stark violett gefärbten Flüssigkeit schmelzende Krusten. Die *m-Methoxydiphenylphtalaminsäure*, $C_{21}H_{17}NO_4$, ist in Alkohol, Aether und Aceton sehr leicht löslich, schmilzt bei 95 bis 98° und verfärbt sich beim Erhitzen auf 120°. Das *Silbersalz*, $C_{21}H_{16}NO_4Ag$, ist in Wasser etwas löslicher als das entsprechende Salz der p-Verbindung. Die *m-Aethoxydiphenylphtalaminsäure*, $C_{22}H_{19}NO_4$, schmilzt bei 90° und färbt sich bei 118° violett. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid geben beim Erhitzen mit der m-Oxydiphenylphtalaminsäure Verbindungen, die auch oberhalb des Schmelzpunktes keine Farbstoffe liefern. Die Farbstoffbildung tritt aber bei mäfsigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein. Das beim zweistündigen Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid (15 g) mit 2 Mol. m-Oxydiphenylamin (30 g) auf 150 bis 160° entstehende *Diphenylrhodamin*, $C_{32}H_{22}N_2O_3$, bildet kleine, cantharidengrüne, bei 260 bis 262° unter theilweiser Sublimation schmelzende, in Aether wenig, in Alkohol schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas mehr lösliche Krystalle. Die alkoholische Lösung verliert beim Behandeln mit Brom etwas von der intensiv violetten Farbe und scheidet beim Erkalten kleine, violette Flocken aus. Mit wässeriger 25 proc. Kalilauge entsteht eine indigoblaue Färbung, und bei Zusatz von Wasser im Ueberschufs eine weinrothe Färbung unter gleichzeitiger Abscheidung rothvioletter Massen. Diese Reaction dient zur Unterscheidung des hier beschriebenen Diphenylamins von den im Handel vorkommenden, welche mit Brom eine rothviolette Färbung geben, die sich auf Zusatz von 25 proc. Kalilauge mehr oder weniger verfärbt. Das Diphenylrhodamin löst sich in Eisessig und bildet ein Acetat, dessen Krystalle denen des Fuchsins ähnlich sind, Ammoniak scheidet aus der Lösung die freie Base wieder ab. Aus den Mutterlaugen des Diphenylrhodamins wurde einmal in glänzenden, bei 207° schmelzenden, abgeplatteten Nadeln krystallisirendes

Phenylphtalimid abgeschieden. Die gesuchten Derivate des substituirten Phtaldiamids wurden nicht erhalten und scheinen sich unter den hier eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht zu bilden, oder sofort in Diphenylrhodamin überzugehen. *Wt.*

Richard Meyer und Leo Friedland. Studien in der Phtaleïngruppe[1]). — Wird Fluoran in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, dann auf dem Wasserbade bis zum Eintreten einer energischeren Reaction erwärmt, so scheidet sich beim Stehen *2,7-Dinitrofluoran*, $C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$ (Formel I), ab, welches aus Eisessig in grofsen, dicken Nadeln vom Schmelzp. 261 bis 264° krystallisirt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz; wässerige Natronlauge ist ohne Einwirkung; durch Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge entsteht eine hellgelbe Lösung. — *2,7-Diamidofluoran*, $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$ (Formel II), entsteht durch Reduction des Dinitrofluorans mit Zinnchlorür und rauchender alkoholischer Salzsäure, krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen, glänzenden Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 280 bis 282°; es löst sich in heifsem Eisessig mit violetter Farbe, welche beim Erkalten in ein schwaches Rosa übergeht; concentrirte Schwefelsäure löst kalt mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung intensiv kirschroth und zeigt dann nach dem Erkalten schwach gelbe Fluorescenz. Die Fluorescenz verschwindet jedes Mal beim Erhitzen, um beim Erkalten wieder zu erscheinen. Wird die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so schlägt die Farbe in ein sattes Grün um; übersättigt man dann mit Natronlauge, so wird sie tiefviolett. Das Chlorhydrat der Base krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in mikroskopischen Warzen oder kurzen, dicken Nädelchen. Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet mikroskopische Nadeln, das Platinsalz farblose oder hellgelbe feine Nädelchen, das Golddoppelsalz gelbe, mikroskopische Nadeln. Wird das Diamidofluoran in salzsaurer Lösung diazotirt und die Lösung in kochenden Alkohol gegossen, so entsteht reines Fluoran.



[1]) Ber. 31, 1739—1744.

2,7-Dioxyfluoran (Hydrochinonphtaleïn), $C_{20}H_{10}O_3(OH_2)$ (Form. III), entsteht, wenn man in die Lösung des Diamidofluorans in concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung eine 2 proc. Natriumnitritlösung einträgt und darauf über freier Flamme bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt. Man erhält einen krystallinischen Niederschlag; unter dem Mikroskop stellt er sich in kleinen, rhombischen, fast quadratischen Tafeln dar. Schmelzp. 225 bis 227°. Aus concentrirter Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt das Dioxyfluoran in langen Nadeln, löst sich in Alkali mit violetter Farbe und ist mit dem synthetischen Hydrochinonphtaleïn identisch. — *Trinitrofluoran*, $C_{20}H_9O_3(NO_2)_3$, entsteht durch Nitrirung des Fluorans mit Salpeterschwefelsäure und scheidet sich aus heifsem Eisessig auf Zusatz von Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 250° ab; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz. — *Pentanitrofluoran*, $C_{20}H_7O_3(NO_2)_5$, wird durch Nitrirung von Fluoran mit Salpeterschwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten. Zur Reinigung wird das Rohproduct in heifsem Nitrobenzol gelöst und Alkohol zugesetzt; die Lösung wird nochmals erwärmt, worauf sich beim Erkalten das Pentanitrofluoran in rhombischen Blättchen ausscheidet. Aus heifsem Eisessig oder aus heifsem Aceton wird es durch Wasser in Nadeln gefällt; es schmilzt bis 335° nicht und löst sich kaum in kalter, concentrirter Schwefelsäure. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns. [D. R.-P. Nr. 98971][1]). — Man condensirt Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) zunächst mit Aethyl- (Methyl-) benzyl-m-amidophenol (1 Mol.) und dann erst mit einem anderen m-Amidophenol (1 Mol.) oder Resorcin (1 Mol.). Die so erhaltenen monobenzylirten *Rhodamine* und *Rhodole* liefern mit concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur Sulfosäuren, welche tannirte Baumwolle färben, mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte jedoch Sulfosäuren, welche für Wolle und Seide Bedeutung haben. — Nach einem Zusatzpatente derselben Firma [D. R.-P. Nr. 98972][2]) läfst sich ein Rhodamin auch gewinnen, wenn man Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) zunächst mit Diäthyl-m-amidophenol (1 Mol.) und dann erst mit Benzyl-m-amidophenol condensirt. Das *Benzyl-m-amidophenol* wird erhalten durch fünfstündiges Erhitzen gleicher Theile Resorcin und Benzylamin auf 200° und bildet ein dickes Oel. Auch dieses Rhodamin läfst

[1]) Patentbl. 19, 676. — [2]) Daselbst, S. 677.

sich in ähnlicher Weise, wie vorstehend angegeben, in Sulfosäuren verwandeln. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von o-Tolylrhodamin und o-Tolylrhodolderivaten. [D. R.-P. Nr. 96668][1]. — *o-Tolylrhodamin* erhält man durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit m-Oxyphenyl-o-tolylamin (1 Mol.) und einem m-Amidophenol (1 Mol.), und Sulfuriren des spritlöslichen Productes. Verwendet man hier anstatt des m-Amidophenols Resorcin (und als Condensationsmittel Calciumbisulfat), so erhält man das *o-Tolylrhodol*, welches ebenfalls durch Sulfuriren in Wasser löslich gemacht wird. *Sd.*

Basler chemische Fabrik Bindschedler in Basel. Verfahren zur Darstellung gelbrother basischer Farbstoffe der Phtaleïnreihe. [D. R.-P. Nr. 96108][2]. — Die *Dialkylamidoxybenzoylbenzoësäure* läfst sich auch mit solchen m-Amidophenolen zu *basischen Phtaleïnfarbstoffen* condensiren, bei welchen die Parastellung zur Amidogruppe besetzt ist (z. B. p-Amido-o-kresol). Da bei der Reaction Ammoniak abgespalten wird, ist anzunehmen, dafs die Farbstoffe der Rhodolreihe angehören; sie färben tannirte Baumwolle in gelbrothen Nüancen an. Die Farbstoffe lassen sich leicht esterificiren; die entstehenden Ester liefern in Wasser lösliche Salze, welche tannirte Baumwolle, Wolle und Seide in stark gelbrothen Tönen anfärben. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus substituirten Fluoresceïnen. [D. R.-P. Nr. 97640][3]. — Man behandelt die durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf substituirte Fluoresceïne erhaltenen Producte mit Alkalien in wässeriger Lösung nach, wodurch man zu denselben *Farbstoffen* gelangt, deren Darstellung im Patente Nr. 86225[4]) beschrieben ist. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von halogensubstituirten Beizenfarbstoffen aus Resorcin-Cöruleïnen. [D. R.-P. Nr. 98075][5]. — Man läfst Halogene auf die aus Fluoresceïn und den im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïnen erhältlichen Resorcin-Cöruleïne einwirken, wodurch man neue *beizenfärbende Farbstoffe* gewinnt. *Sd.*

C. Gräbe und F. Trümpy. Ueber Homophtalsäure [Phenäthylsäuremethylsäure - 1, 2][6]. — Nach den Untersuchungen der

[1]) Patentbl. 19, 308. — [2]) Daselbst, S. 252; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2074. — [3]) Patentbl. 19, 443. — [4]) Vgl. JB. f. 1896, S. 1325. — [5]) Patentbl. 19, 554. — [6]) Ber. 31, 375—377.

Verfasser wird die Phtalonsäure (10 g) durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit rothem Phosphor (2 g), Jodwasserstoffsäure (12 ccm) vom spec. Gew. 1,67 und Wasser (3 ccm) mit fast quantitativer Ausbeute in *Homophtalsäure*, $C_6H_4(-COOH, -CH_2COOH)$, übergeführt. Verwendet man krystallisirte Phtalonsäure, so nimmt man 11,6 g Säure und nur 1 ccm Wasser. Nach beendetem Erhitzen fügt man zu der heifsen Lösung 15 bis 18 ccm Wasser, kocht, bis alle Säure sich gelöst hat, und filtrirt heifs. Beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil der Homophtalsäure aus, der Rest wird aus der Mutterlauge mit Aether extrahirt. Beim Erhitzen auf etwa 190° geht die Homophtalsäure in ihr *Anhydrid* und beim weiteren Erhitzen auf 210 bis 230° unter Kohlenoxydabspaltung in die schon von W. Wislicenus beschriebene, bei 195 bis 198° schmelzende *Hydrodiphtallactonsäure* über, deren Darstellung auf diesem Wege ihrer Gewinnung durch Reduction der Phtalsäure vorzuziehen ist. — Im Weiteren fanden die Verfasser, dafs das *Homophtalsäureanhydrid* sich, ebenso wie das Phtalsäureanhydrid, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verbindet, indem diese sich mit dem Carbonyl der längeren Seitenkette verbinden. Erhitzt man Homophtalsäureanhydrid (10 g) drei Stunden mit Benzol (100 g) und Aluminiumchlorid (12 g), fügt Wasser und etwas Salzsäure hinzu und destillirt das unangegriffen gebliebene Benzol mit Wasserdämpfen ab, so erhält man als Reactionsproduct die zuerst von Gabriel dargestellte *β-Desoxybenzoïncarbonsäure*, $C_6H_4(-COOH, -CH_2COC_6H_5)$, welche bei 140° zu erweichen beginnt, bei raschem Erhitzen bei ungefähr 160° flüssig wird und beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur sich unter Bildung von *Isobenzalphtalid*, $C_6H_4(-COO, -CH{=}C-C_6H_5)$, zersetzt. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 90° und bildet sich auch beim Erhitzen gleicher Moleküle β-Desoxybenzoïncarbonsäure und Phosphorchlorid. Wird die β-Desoxybenzoïncarbonsäure mit Ammoniak eingedampft, so entsteht das bei 194 bis 195° schmelzende *Isobenzalphtalimidin*. *Wt.*

S. Avery und Rosa Bonton. Ueber Phenylglutarsäure und ihre Derivate[1]. — Die Verfasser fanden, dafs die von Michael[2] erhaltene Phenylglutarsäure noch nicht völlig rein war, und stellten dieselbe auf folgendem Wege in völlig reinem Zustande dar: Durch Condensation von Benzaldehyd mit Malonsäureester nach den Angaben von Claisen und Crismer[3] wurde Benzalmalon-

[1]) Amer. Chem. J. 20, 509—515. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 352; JB. f. 1887, S. 1542 ff. — [3]) Ann. Chem. 218, 132; JB. f. 1883, S. 968 ff.

säureester dargestellt, dieser in alkoholischer Lösung mit Natriummalonsäureester behandelt, und der bei dem Zersetzen des Reactionsproductes mit verdünnter Schwefelsäure als schweres Oel sich ausscheidende Benzaldimalonsäureester durch 24 stündiges Erhitzen mit dem Zehnfachen seines Volums concentrirter Bromwasserstoffsäure in *β-Phenylglutarsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, umgewandelt, welche nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heifser, verdünnter Salzsäure in glänzenden, bei 140° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Benzol schwer und in Petroläther nicht löslichen Tafeln erhalten wurde. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$, ist in heifsem Wasser wenig löslich. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ba . 2 H_2O$, erscheint als glänzend weifser, in Wasser leicht löslicher Niederschlag. Das *Kupfersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ca . 2 H_2O$, stellt einen grünen, krystallinischen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag dar. Das *Bleisalz* gleicht dem Silbersalze. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich. Das einmal durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt und ferner auch durch Behandeln derselben mit Acetylchlorid dargestellte *β-Phenylglutarsäureanhydrid*, $C_{11}H_{10}O_3$, krystallisirt aus Benzol unter Zusatz von Petroläther in glänzenden, weifsen, bei 105° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und Aether löslichen, in Petroläther unlöslichen Tafeln. Beim Kochen mit Wasser geht es nur langsam in die Säure über. Durch Erhitzen mit Anilin in Benzollösung wird es in die *β-Phenylglutaranilidosäure* übergeführt, deren *Silbersalz* der Formel $C_{17}H_{16}O_3NAg$ entspricht, und welche selbst beim Erhitzen in das aus Alkohol in glänzenden, weifsen, bei 223° schmelzenden Nadeln krystallisirende *β-Phenylglutaranil* übergeht. Die der Anilidosäure analog gewonnene *β-Phenylglutar-p-toluidosäure*, $C_{18}H_{19}O_3N$, schmilzt bei 154 bis 155°. Die Vergleichung der Schmelzpunkte der β-Phenylglutarsäure und ihrer Derivate mit denjenigen der ihr correspondirenden Benzylbernsteinsäure und ihrer Derivate ergiebt folgendes:

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
β-Phenylglutarsäure . .	140°	Benzylbernsteinsäure .	161°
β-Phenylglutarsäureanhydrid	105°	Benzylbernsteinsäureanhydrid	99°
β-Phenylglutaranilidosäure	167 bis 168°	Benzylsuccinanilidosäure	157 bis 159°
β-Phenylglutaranil . . .	223°	Benzylsuccinanil . . .	unbestimmt
β-Phenylglutar-p-toluidosäure	154 bis 155°	Benzylsuccin-p-toluidosäure	165°

Der bei der Einwirkung von Phenol auf β-Phenylglutarsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure entstehende braune Farbstoff konnte nicht isolirt werden. Dagegen wurde durch Lösen von β-Phenylglutarsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure und Eingiefsen der fünf Minuten auf dem Wasserbade erhitzten Lösung in Eiswasser ein schön krystallisirendes, bei 153° schmelzendes *Product* von der Formel $C_{22}H_{20}O_6$ erhalten, welches wahrscheinlich durch Condensation von 2 Mol. des Anhydrids entstanden ist. Schliefslich wurde noch vergeblich versucht, die *α-Phenylglutarsäure* aus dem β-Jodpropionsäureester und Natriumphenylmalonsäureester darzustellen. *Wt.*

S. Avery und Mary L. Fofsler. Ueber α-Methyl-β-phenylglutarsäure[1]). — Die Verfasser erhielten die *α-Methyl-β-phenylglutarsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, in geringer Menge durch Condensation von α-Methylzimmtsäure-Methyläther mit Natriummalonsäureester, Verseifen des gebildeten Methylphenylpropantricarboxylsäureesters mit Kalilauge zu der entsprechenden Säure, Destillation derselben, Umwandlung des hierbei übergehenden unreinen Anhydrids der α-Methyl-β-phenylglutarsäure durch Lösen in Ammoniak in das Ammoniumsalz, Ueberführung desselben in das Kupfersalz und Zersetzen desselben nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether mit Schwefelwasserstoff. Die bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung sich ausscheidenden Krystalle wurden einige Male aus Benzol umkrystallisirt und auf diese Weise die *α-Methyl-β-phenylglutarsäure* in weifsen, bei 122° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol löslichen, in Petroläther unlöslichen Tafeln erhalten. Beim Behandeln mit Acetylchlorid scheint sie in das Anhydrid überzugehen. Die Säure enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und ihre meist ölige Beschaffenheit und schwierige Reindarstellung beruhen wahrscheinlich auf dem Vorhandensein von Stereoisomeren. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. und M. Lux. Ein Beispiel der Ueberführung einer α,γ-Dihydroxysäure in die entsprechende γ-Ketonsäure[2]). — Die Verfasser erhielten bei der Reduction des in Wasser suspendirten *α-Oxy-β,γ-diphenylbutyrolactons* (6 g) mit dem zwölffachen der berechneten Menge 4 proc. Natriumamalgams, indem bei der Operation die überschüssige Natronlauge fortwährend mit Salzsäure abgestumpft wurde, so dafs die Lösung stets nur schwach alkalisch blieb, zwei isomere *Hydroxylactone*, $C_{16}H_{14}O_3$, welche durch mechanisches Auslesen der Krystalle

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 516—518. — [2]) Ber. 31, 2224—2238.

getrennt wurden. Beide sind schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroin, leichter in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform, sind beide neutrale Körper und geben mit Eisenchlorid keine Grünfärbung. Das eine schmilzt bei 127° und bildet weifse, verzweigte Nadeln, während das andere bei 170° schmilzt und in schönen, farblosen Prismen krystallisirt, die nach Messungen von Bruhns dem monoklinen Krystallsysteme angehören. Durch Behandeln mit Natriumhydroxyd oder Barythydrat werden die beiden Hydroxylactone leicht in die Salze der zugehörigen α,γ-Dihydroxysäuren übergeführt. Das aus dem niedrigschmelzenden Lacton entstehende Natriumsalz ist sehr viel schwerer löslich als das aus dem hochschmelzenden Lacton zu erhaltende Natriumsalz, und kann diese verschiedene Löslichkeit der beiden Natriumsalze zur Trennung der beiden Verbindungen benutzt werden. Das aus dem niedrigschmelzenden Lacton gewonnene *Silbersalz*, $C_{16}H_{15}O_4Ag$, bildet einen weifsen, käsigen, am Licht sich schnell verändernden, und das aus dem hochschmelzenden Lacton erhaltene *Silbersalz*, $C_{16}H_{15}O_4Ag$, einen weifsen, flockigen Niederschlag. Neben den beiden Hydroxylactonen entsteht bei der Reduction des α-Oxy-β,γ-diphenylbutyrolactons mit Natriumamalgam noch ein dritter Körper, nämlich *Phenyl-α-milchsäure*, $C_9H_{10}O_3$, welche aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in weifsen, bei 97° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten wurde, und deren Entstehung auf eine theilweise Zersetzung des Oxylactons in Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd und darauffolgende Reduction der Phenylbrenztraubensäure zurückzuführen ist. Im Weiteren wurden die bei der Reduction des α-Oxy-β,γ-diphenylbutyrolactons mit Zinkstaub und Eisessig, über welche schon früher [1]) kurz berichtet worden ist, entstehenden Producte untersucht. Die Reduction wurde in der Weise ausgeführt, dafs 5 g Lacton in 100 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 5 g Zinkstaub einen halben Tag am Rückflufskühler gekocht wurde. Danach wurde wieder 5 g Zinkstaub zugegeben und abermals einen halben Tag gekocht. Diese Operation wurde viermal wiederholt und mit der letzten Portion Zinkstaub einen ganzen Tag gekocht, um möglichst alles Zink aufzubrauchen. Der in Wasser lösliche Theil des Reductionsproductes enthielt erstlich einen indifferenten, bei 151,5° schmelzenden und aus alkoholischer Lösung in prismatischen Krystallen sich abscheidenden Körper, welcher sich als identisch mit dem von Klingemann [2])

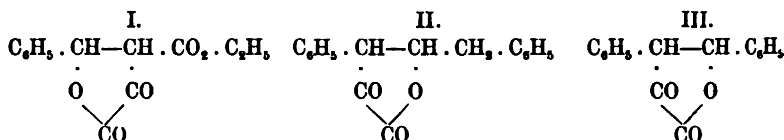
[1]) Siehe Ber. 29, 2585; JB. f. 1896, S. 1291 f. — [2]) Ann. Chem. 269, 134; JB. f. 1892, S. 1991 f.

aus der Desylessigsäure gewonnenen *Diphenylcrotonlacton*, C_6H_5 $-C[=C(C_6H_5)-O, -CH_2-CO]$, erwies, und ferner noch die bei 162° schmelzende und aus alkoholischer Lösung in schönen, octaëdrischen Krystallen ausfallende *Desylessigsäure*. Der in Wasser unlösliche Theil des Reductionsproductes bestand aus dem Zinksalz einer *Säure*, $C_{16}H_{14}O_3$, welche sich als isomer mit den beiden bei der Reduction des α-Oxy-β,γ-diphenylbutyrolactons mit Natriumamalgam gewonnenen Hydroxylactonen und der Desylessigsäure erwies. Diese *Säure*, $C_{16}H_{14}O_3$, krystallisirt aus Chloroform und Ligroin in feinen, weifsen, bei 125° schmelzenden, in kaltem Wasser und Ligroin ziemlich schwer, in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslichen Nadeln, und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{13}O_3Ag$, ist ein weifser, körniger Niederschlag; das *Natriumsalz* ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Der *Methyläther*, $C_{17}H_{16}O_3$, bildet weifse, glänzende, concentrisch gruppirte, bei 89° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser und kaltem Ligroin schwer lösliche Nadeln. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung giebt die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ zwei *Bromadditionsproducte*, von denen das eine wasserhelle, quadratische, bei 140 bis 144° unter Bräunung sich zersetzende Tafeln, das andere filzige, weifse, schon bei 90° sich bräunende und bei 105° sich zersetzende Nadeln darstellt. Ebenso wie das Diphenylcrotonlacton beim Kochen mit Eisessig oder verdünnter Salzsäure glatt in Desylessigsäure übergeht, werden die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ und die beiden ihr isomeren Hydroxylactone ebenfalls beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zunächst in das Diphenylcrotonlacton und dann in Desylessigsäure umgewandelt. Dagegen gelang es auf keine Weise, die beiden Hydroxylactone in die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ überzuführen, so dafs man vermuthen mufs, dafs die Säure einer anderen stereochemischen Reihe angehört, wie die Hydroxylactone. Bezüglich der an die hier beschriebenen Versuche geknüpften theoretischen Betrachtungen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. und M. Lux. Ueber Oxo-(keto)-Lactone[1]. — Als *β-Oxo-* resp. *Keto-Lactone* bezeichnen Verfasser Verbindungen vom Typus der *Tetronsäure*, $CH_2.CO.CH_2.CO.O$, bei welchen die beiden Carbonylgruppen durch eine CH_2-Gruppe

[1]) Ber. 31, 2218—2224.

getrennt sind, als *α-Oxolactone* die Körper, bei denen die beiden Carbonylgruppen benachbart stehen. Zu den α-Oxolactonen gehören der *Ketophenylparaconsäureester* (Formel I) von W. Wislicenus, die von Claisen aus Acetonoxalester und Aldehyden erhaltenen analogen Körper und das von Erlenmeyer jun. und Knight[1]) aus Phenylbrenztraubensäure dargestellte *α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton* (Formel II). Aus letzterem Lacton wurde durch Erwärmen mit Benzylchlorid und Natrium in absolut alkoholischer Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade die *Benzylverbindung*, $C_{24}H_{20}O_3$, dargestellt, welche in Wasser schwer, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich ist und sich aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 67° abscheidet. Die *Benzoylverbindung des Lactons*, $C_{24}H_{18}O_4$, nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmelzp. 137°.



α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolacton (Formel III) wird erhalten, wenn man Phenylcyanbrenztraubensäureester in rauchender Salzsäure suspendirt, mit etwas mehr als der molekularen Menge Benzaldehyd versetzt und die Mischung 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt. Es liefert ein schwer lösliches Natriumsalz, schmilzt bei 206° und giebt mit Eisenchlorid Grünfärbung. Das Benzoylderivat ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in asbestähnlichen Nädelchen vom Schmelzp. 137°. Das Oxodiphenylbutyrolacton zerfällt bei der Destillation unter heftiger Gasentwickelung in Stilben. Das nächst höhere homologe Lacton dagegen destillirt zum größten Theil unverändert über. — Aus Brenztraubensäure hat Verfasser mit Benzaldehyd zwei Lactone erhalten, deren eines die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_3$ zeigt und sich durch eine schöne gelbe Farbe auszeichnet.
Min.

Carl Bülow und Ulrich v. Reden. Beiträge zur Kenntniß der 3,8-Diamidiphenyl-2,9-dicarbonsäure [3,8-Diamido-2,9-diphensäure, o-Diamidodiphensäure, Benzidin-o-dicarbonsäure][2]). — Gemäß der Patentschrift Nr. 43 524[3]) erhält man die *3,8-Diamido-*

[1]) Ber. 27, 2222; JB. f. 1894, S. 1531. — [2]) Ber. 31, 2574—2582. — [3]) Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, Theil II, S. 451.

diphenyl-2,9-dicarbonsäure am besten durch alkalische Reduction der o-Nitrobenzoësäure, Umlagerung der erhaltenen Hydrazoverbindung durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, öfteres Auswaschen des gebildeten salzsauren Salzes mit 20 proc. Salzsäure, Zersetzen desselben durch Zusatz von Wasser und Reinigen der hierbei ausfallenden 3,8-Diamidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure durch mehrmaliges Lösen in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit Essigsäure. Wird dieselbe (5 g) in concentrirter Salzsäure (20 ccm) und Wasser (80 ccm) heifs gelöst, und bei 10 bis 15° durch Zusatz von 12,8 bis 13 ccm einer 20 proc. Natriumnitritlösung tetrazotirt, so geht sie in die *3,8-Tetrazodiphenyl-2,9-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{10}N_4O_6 . 2H_2O$, über, welche durch mehrmaliges Fällen ihrer wässerigen Lösung mit Aetheralkohol in Gestalt eines hellgelben Pulvers erhalten wird. Sie hält sich beim Aufbewahren unter Lichtabschlufs mehrere Wochen und ist nur schwach explosiv, da sie beim langsamen Erhitzen auf dem Platinblech ohne Knall verpufft. Beim längeren Kochen mit absolutem Alkohol geht sie in die von P. Gries[1]) beschriebene, bei 339 bis 341° schmelzende *Diphenyl-2,9-dicarbonsäure* über, aus welcher man beim Erhitzen mit Aetzkalk bei 71° schmelzendes Diphenyl erhält. Der durch Sättigen der absolut methylalkoholischen Lösung der Diphenyl-2,9-dicarbonsäure mit Salzsäuregas dargestellte *Diphenyl-2,9-dicarbonsäure-Methyläther*, $C_{16}H_{14}O_4$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Aether resp. Benzol und Ligroin regelmäfsige, bei 101 bis 102° schmelzende Krystalle. Der in analoger Weise gewonnene *Diphenyl-2,9-dicarbonsäure-Aethyläther*, $C_{18}H_{18}O_4$, schmilzt bei 68°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich und ebenso leicht verseifbar wie der Methyläther. Die beim Eintropfenlassen einer Lösung von 3,8-Tetrazodiphenyl-2,9-dicarbonsäure in 1 proc. Schwefelsäure in stark siedende 1 proc. Schwefelsäure entstehende *3,8-Dioxydiphenyl-2,9-dicarbonsäure (Disalicylsäure)*, $C_{14}H_{10}O_6$, schmilzt bei 302 bis 305°, ist in Aether und Eisessig leicht, in Benzol und Ligroin schwer resp. nicht löslich und giebt beim Erhitzen mit Kalkhydrat unter Kohlensäureabspaltung das Gries'sche 3,8-Dioxydiphenyl, ist aber nicht identisch mit der nach dem Verfahren von R. Schmitt und Curt Kretschmar[2]) aus p-Dioxydiphenyl und Kohlensäure dargestellten, bei 131° schmelzenden p-Diphenoldicarbonsäure. Durch Behandeln mit einer Lösung

---

[1]) Ber. 21, 983; JB. f. 1888, S. 1246 ff. — [2]) Ber. 20, 2703; JB. f. 1887, S. 2121.

von Brom in Bromwasserstoffsäure wird die aus der 3, 8-Diamidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure gewonnene Tetrazoverbindung in das *Perbromid* und dieses durch Behandeln mit Ammoniak in die *3, 8-Disdiazoimidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure*, [$C_{14}H_8N_6O_4$], übergeführt, welche ein graugrünes, krystallinisches, bei 165°, ohne zu schmelzen, sich zersetzendes, in Alkohol und Eisessig lösliches, in Benzol und Ligroin schwer bezw. nicht lösliches Pulver darstellt. Der beim Eintragen einer aus 1,7 g der Diamidosäure hergestellten Tetrazolösung unter guter Kühlung in eine concentrirte sodaalkalische Lösung von 2,5 g krystallisirtem Phenol sich bildende (αα)-Disazofarbstoff, das *b-Phenol-OH [azo-3, 8-diamidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure-azo] b-Phenol-OH*, [$C_{26}H_{18}N_4O_6 . 2 H_2O$], ist in verdünntem Alkali leicht, in Alkohol und Eisessig etwas, in Benzol nicht löslich. Das *Calciumsalz* ist ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver. Wird die aus 3, 8-Diamidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure (7 g) dargestellte Tetrazoverbindung in wässeriger Lösung in eine auf 5 bis 10° abgekühlte Lösung von Acetessigester (12 g) in 10 proc. Natriumacetatlösung (100 ccm) und Wasser (500 ccm) eingetragen, so erhält man den *Acetessigester-[azo-3, 8-diamidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure-azo]-Acetessigester*, [$C_{26}H_{16}N_4O_{10} . H_2O$], welcher sich reichlich und mit rein gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure, spurenweise in Wasser, sehr leicht in verdünnten kohlensauren Alkalien, gut in Eisessig, wenig in Alkohol und schlecht in Aether, Benzol und Ligroin löst, und die Bülow'sche Reaction auf Hydrazone nicht zeigt. Der in analoger Weise durch Eintragen der aus 3, 8-Diamidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure (7 g) gewonnenen Tetrazoverbindung in wässeriger Lösung in eine Lösung von Malonsäureester (10 g) in 10 proc. Natriumacetat (80 ccm) und etwas Alkohol dargestellte *Dismesoxalsäureester-3, 8-dihydrazondiphenyl-2, 9-dicarbonsäure-Aethyläther*, [$C_{32}H_{38}N_4O_{12} . 2 H_2O$], krystallisirt aus Alkohol in braungelben, rechteckigen, länglichen, in Eisessig und Aceton leicht, in Benzol und Ligroin schwer bezw. nicht löslichen Tafeln. Er zeigt die Bülow'sche Reaction sehr deutlich. Zur Gewinnung der *Diphenyl-3, 8-dihydrazin-2, 9-dicarbonsäure* aus der 3, 8-Diamidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure verfährt man am besten in folgender Weise: 60 ccm käufliche Natriumbisulfitlösung werden mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction versetzt und dann durch Sodalösung vollkommen neutralisirt. Dann giebt man 10 g calcinirte Soda hinzu, und trägt die aus 3, 8-Diamidodiphenyl-2, 9-dicarbonsäure (7 g) dargestellte Tetrazoverbindung in wässeriger Lösung unter gutem Rühren in der Kälte ein. Dann erhitzt man

zum Sieden, fügt weitere 20 ccm käufliche Bisulfitlösung und dann langsam überschüssige Essigsäure hinzu und kocht etwa zwei Stunden, bezw. so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwunden ist. Dann löst man die ausgeschiedenen Salze durch Zusatz von Wasser, versetzt mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure und erhitzt abermals, aber nur so lange, bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt, den man nach dem Abfiltriren mit verdünnter Salzsäure auswäscht. Man löst ihn danach in wenig alkalisch gemachter Bisulfitlösung, erhitzt zum Sieden, fällt das Dihydrazin mit überschüssiger Essigsäure aus, filtrirt es ab und wäscht es gut mit Wasser aus. Die so gewonnene *Diphenyl-3,8-dihydrazin-2,9-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{14}N_4O_4$, krystallisirt aus Natriumacetatlösung in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre (zur Vermeidung ihrer Oxydation durch den Luftsauerstoff) in mikrokrystallinischen, grau bis röthlich-weifsen, in allen gewöhnlichen Solventien schwer bezw. nicht, dagegen in verdünnten Alkalien leicht löslichen Kryställchen, die keinen Schmelzpunkt besitzen, sondern beim Erhitzen verkohlen. Mit Aceton condensirt sie sich zu der *Disacetondiphenyl-3,8-dihydrazon-2,9-dicarbonsäure*, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, welche aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton krystallisirt, dunkelgrüne, platt lancettförmige, bei 265 bis 267° schmelzende, in Benzol und Ligroin unlösliche Kryställchen bildet. Die beim Behandeln der 3,8-Diamidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid bezw. Essigsäureanhydrid sich bildenden *3,8-Dibenzoyldiamidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure*, $[C_{28}H_{26}N_4O_6 . 2 H_2O]$, bezw. *3,8-Diacetyldiamidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{16}N_2O_6$, sind beide in fast allen gebräuchlichen Solventien so gut wie unlöslich. Die letztere Säure schmilzt unscharf bei 300°. Schliefslich bemerkten die Verfasser noch, dafs die Carboxylgruppen sich aus der 3,8-Diamidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure leicht abspalten lassen, indem man die Säure in einer Lösung von Glycerin einige Zeit kocht. Beim Verdünnen scheidet sich dann *Benzidin* in den charakteristischen, silberglänzenden, bei 122° schmelzenden Blättchen aus. *Wt.*

M. Henze. Condensationen von Benzylcyanid mit aromatischen Aldehyden. Ueber die symmetrische Triphenylglutarsäure[1]). — Verfasser fand, dafs bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 2 Mol. Benzylcyanid in Gegenwart von etwas Natriumäthylat zunächst das von V. Meyer[2]) schon erhaltene ungesättigte Nitril gebildet wird. Nach tage- und wochenlangem

[1]) Ber. 31, 3059—3066. — [2]) Ann. Chem. 250, 156; JB. f. 1889, S. 652 ff.

Stehen erfolgt dann auch die Anlagerung des zweiten Moleküls Benzylcyanid und es entsteht das *Benzylidenbisbenzylcyanid* oder das *Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure.* In derselben Weise wie Benzaldehyd scheinen auch Furfurol (1 Mol.) und m- und p-Nitrobenzaldehyd (je 1 Mol.) sich mit Benzylcyanid (2 Mol.) zu condensiren. Zur Darstellung des *Nitrils der symmetrischen Triphenylglutarsäure*, $C_{23}H_{18}N_2$, wurde in der Weise verfahren, dafs nach dem Vorgange von V. Meyer (l. c.) das bei 86° schmelzende Benzalbenzylcyanid dargestellt, dasselbe in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst, und diese Lösung mit dem zweiten Molekül Benzylcyanid und einigen Cubikcentimetern einer etwa 5 proc. Natriumäthylatlösung versetzt wurde. Das nach mehrtägigem Stehen auskrystallisirende Nitril wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und schliefslich aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in schönen, bis zu 1 ccm grofsen, gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten, die grofse Neigung zu Zwillingsbildungen zeigten. Es schmilzt bei 137 bis 138° zu einem durchsichtigen Firnifs und wird beim Erhitzen im Fractionirkolben bei etwa 320° in Benzylidenbenzylcyanid und Benzylcyanid gespalten. Gleichzeitig wird auch etwas Blausäure abgespalten. Versuche, das Triphenylglutarsäurenitril noch in einer zweiten Modification zu erhalten, blieben erfolglos. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Nitrils wurde zwar noch ein bei 153 bis 155° schmelzender Körper erhalten, der möglicher Weise das gesuchte Isomere sein konnte. Er war aber in nur ganz minimaler Menge entstanden, so dafs seine Untersuchung unmöglich war. Durch sechsstündiges Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180 bis 200° wird das Nitril zu der *Triphenylglutarsäure*, $C_{23}H_{20}O_4$, verseift, welche bei 236 bis 237° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser, Benzol, Aether und Ligroin unlöslich, in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigäther löslich ist und aus mäfsig verdünntem Alkohol in verfilzten, 1 Mol. Krystallalkohol enthaltenden Nädelchen krystallisirt. Durch Acetylchlorid wird sie schon in der Kälte in das *Anhydrid*, $C_{23}H_{18}O_3$, übergeführt, welches schöne, rechteckige, bei 198 bis 199° schmelzende Täfelchen darstellt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton wird es in zwei Isomere zerlegt, wovon das höher schmelzende aus den rechteckigen Täfelchen des bei 198° schmelzenden Anhydrids besteht, während das niedriger schmelzende Anhydrid meist concentrisch gruppirte Kryställchen und mitunter auch lange Nadeln darstellt. Dieses beginnt schon bei 170° zusammenzusintern und

ist bei etwa 180° vollständig geschmolzen. Wird es einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, verwandelt es sich in das bei 198° schmelzende Isomere, dagegen ist es gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid ganz beständig. Beide Anhydride geben wieder die gleiche bei 235 bis 236° schmelzende Triphenylglutarsäure. Der *Triphenylglutarsäure-Aethyläther*, $C_{27}H_{28}O_4$, wurde weder beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure noch beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl in völlig reinem Zustande erhalten. Er beginnt bei 95° zu sintern und verwandelt sich langsam bis 110° in eine Schmiere. Auch in Berührung mit Lösungsmitteln verwandelt sich der zuerst in weifsen Flocken abscheidende Ester in die gleiche Schmiere. Schliefslich wurde noch versucht, das Triphenylglutarsäurenitril durch Natrium in heifser alkoholischer Lösung in das zugehörige Diamin resp. das Triphenylpiperidin überzuführen, was aber nicht gelang, da Spaltung in Dibenzyl, Cyanwasserstoff und Phenyläthylamin eintrat. *Wt.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

A. Max Hamburg. Ueber einige neue Derivate der Gallussäure[1]). — Verfasser suchte, ausgehend von den Aethern der trialkylirten Gallussäure, zu Tetra- bezw. Pentaoxybenzolen zu gelangen, konnte aber weder durch Einwirkung von Kaliummethylat auf den Monobromtrimethylgallussäure-Methyläther den Tetramethoxymonocarbonsäureester des Benzols, noch auch aus der Oxytrimethylgallussäure die entsprechende Tetraoxycarbonsäure des Benzols erhalten. Der nach dem Verfahren von Fischer[2]) dargestellte, bei 192° schmelzende *Gallussäure-Methyläther* wurde nach den Angahen von Will[3]) in den *Trimethylgallussäure-Methyläther* und dieser (13 g) durch Behandeln in Tetrachlorkohlenstofflösung (65 g) mit einer Lösung von Brom (10 g) in Tetrachlorkohlenstoff (100 g) in den *Monobromtrimethylgallussäure-Methyläther*, $C_6HBr(OCH_3)_3COOCH_3$, übergeführt, welcher eine farblose, geruchlose, ölige, unter 16 mm Druck bei 202° (uncorr.) siedende, in den gewöhnlichen, organischen Solventien leicht, in Wasser aber fast nicht lösliche Flüssigkeit darstellt. In diesem Ester das Brom durch Methoxyl zu ersetzen und so zu dem Tetramethoxymonocarbonsäureester des Benzols zu gelangen, ge-

---

[1]) Monatsh. Chem. 19, 593—608; Wien. Akad. Ber. 107, IIb, 647—662. — [2]) Ber. 28, 3201, 3252; JB. f. 1895, S. 1722. — [3]) Ber. 21, 2022; siehe auch Ber. 17, 2099; JB. f. 1888, S. 1460 f.; f. 1884, S. 992 f.

lang auf keine Weise. Bei der Einwirkung von Kaliummethylat auf den Monobromtrimethylgallussäure-Methyläther trat stets nur Verseifung zu der Säure ein. Der *Mononitrotrimethylgallussäure-Methyläther*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_3COOCH_3$, wurde in der Weise dargestellt, dafs in die gut gekühlte Lösung von Trimethylgallussäure-Methyläther (30 g) in Essigsäureanhydrid (120 g) Salpetersäure (20 ccm) vom spec. Gew. 1,43, die vorher mit salpetriger Säure gesättigt war, eingetragen, nach 24 stündigem Stehen das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit Wasser (500 ccm) versetzt, mit Sodalösung neutralisirt, mit Aether extrahirt und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Ester durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt wurde. Der so gewonnene *Mononitrotrimethylgallussäure-Methyläther* bildet schwach gelblich gefärbte, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser und verdünnter Kalilauge fast nicht lösliche, bei 67° (uncorr.) schmelzende, tafelförmige Krystalle, und wird durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure nach dem Vorgange von Schiffer[1]) in den *Monoamidotrimethylgallussäure-Methyläther*, $C_6H(NH_2)(OCH_3)_3COOCH_3$, übergeführt. Derselbe krystallisirt aus einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Ligroin in schönen, schwach gefärbten, bei 41° (uncorr.) schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser sehr wenig und in Ligroin schwer löslichen Tafeln, welche nach Messungen von v. Lang dem monoklinen Systeme angehören. Sein *Chlorhydrat*, $C_6H(NH_2)(OCH_3)_3COOCH_3 . HCl$, bildet bei 167° (uncorr.) schmelzende, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether und Benzol unlösliche Krystalle, die nach Messungen von v. Lang dem rhombischen System angehören. Nach dem Vorgang von Schiffer (l. c.) wird der Amidotrimethylgallussäure-Methyläther über das Diazosalz in den *Oxytrimethylgallussäure-Methyläther*, $C_6H(OH)(OCH_3)_3COOCH_3$, übergeführt, welcher aus einem Gemisch von Methylalkohol und Ligroin in fast farblosen, bei 85° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Methylalkohol und Ligroin nur ziemlich leicht löslichen Krystallen erhalten wird. Die bei der Darstellung des Esters sich neben demselben bildende *Oxytrimethylgallussäure*, $C_6H(OH)(OCH_3)_3COOH$, stellt nach dem Reinigen durch das Calciumsalz und Umkrystallisiren aus Methylalkohol und zuletzt aus Ligroin feine, weifse, seideglänzende, an der Luft bald gelblich rothe Farbe annehmende, bei 191° schmelzende, in Wasser

[1]) Ber. 25, 727; JB. f. 1892, S. 2005 ff.

und Ligroin schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche Nadeln dar. Sie wird, ebenso wie ihr Ester, leicht durch Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Gallussäure zersetzt. Durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure wird also nicht nur eine Abspaltung der Methylgruppen, sondern auch gleichzeitig die Reduction der dem Carboxyl benachbarten Hydroxylgruppe herbeigeführt und konnte also die entsprechende Tetraoxycarbonsäure des Benzols nicht erhalten werden. *Wt.*

P. Walden. Ueber die vermeintliche Identität des Tannins mit der α-Digallussäure[1]). — Verfasser suchte auf experimentellem Wege die Frage zu entscheiden, ob das *Tannin* die gleiche Constitution besitzt, wie die *α-Digallussäure* oder nicht. Die nach den Angaben von Schiff[2]) dargestellte *α-Digallussäure* wurde noch durch Lösen in Essigäther und fractionirte Fällung mit Benzol gereinigt und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet. So gewonnen, besitzt sie keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert bei etwa 120° zusammen und fängt bei 150° an, sich zu zersetzen. Sie ist in Aceton, Essigäther, Aethyl- und Amylalkohol und Eisessig leicht löslich und erweist sich in 10 proc. alkoholischer Lösung als absolut optisch inactiv. Das *Tannin* (100 g) wurde durch Lösen in Amylalkohol (250 g), Versetzen der Lösung mit Aether (350 g) und fractionirte Fällung der von dem ausgeschiedenen braunen Pulver abfiltrirten Lösung mit Benzin gereinigt und ebenfalls im Vacuumexsiccator getrocknet. Mit den so gereinigten Proben wurde zuerst die Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, welche ergab, dafs das *Tannin* und die *α-Digallussäure* ihrer Molekulargröfse nach unzweideutig verschieden sind. Während der *α-Digallussäure* das normale Molekulargew. 322 gemäfs ihrer Formel $C_{14}H_{10}O_9$ zukommt, besitzt das *Tannin* die verdoppelte bis vierfache Molekulargröfse. Die *α-Digallussäure* kann daher keinenfalls als die inactive Modification des optisch activen *Tannins* angesehen werden. Im Weiteren ergab sich bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit beider Körper, dafs dieselbe bei beiden nicht allein der Gröfse nach, sondern auch der Art nach verschieden ist, indem die *α-Digallussäure* das Verhalten einer schwachen Säure, und zwar von der Stärke der Propionsäure, zeigt, während das *Tannin* sich wie ein Salz verhält, vorausgesetzt, dafs man die geringe Leitfähigkeit des *Tannins* nicht durch die Beimengung anorganischer Stoffe erklären und das *Tannin* alsdann als einen Nichtelektrolyten

[1]) Ber. 31, 3167—3174. — [2]) Ann. Chem. 170, 53.

ansehen will. Auch beim Titriren verhalten sich beide Körper verschieden. Während *Tannin* beim Titriren in wässerig-alkoholischer Lösung mit $^1/_{20}$-Normal-Barytlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator eine trübe, blutrothe Flüssigkeit liefert, giebt die *α-Digallussäure* eine röthliche, klare Lösung, und das *Tannin* braucht auch mehr Barytwasser bis zum bleibenden Auftreten der Rothfärbung, wie die *α-Digallussäure*. Ferner ergab die spectrometrische Untersuchung gleich concentrirter Lösungen von *α-Digallussäure* und *Tannin*, dafs beide verschieden sind. Schliefslich zeigte es sich auch, dafs das *Tannin* auch in chemischer Beziehung sich ganz scharf von der *α-Digallussäure* unterscheidet. Versetzt man nämlich eine 10 proc. alkoholische Tanninlösung mit dem halben bis gleichen Volumen einer etwa 5 proc., alkoholischen Arsensäurelösung, so coagulirt die ganze, anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit und stellt nach kurzer Zeit eine im Ansehen unveränderte, gelbliche, durchsichtige, glasartige Masse dar, die nicht schmilzt und sich beim starken Erwärmen bräunt. Gepulvert und im Vacuum getrocknet ist die Substanz in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen wird sie von Natronlauge aufgenommen und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren wieder gefällt. Auch *Tannigen* verhält sich der Arsensäurelösung gegenüber dem Tannin ähnlich. Zu bemerken ist noch, dafs der Arsensäurezusatz eine sehr erhebliche Abnahme in dem specifischen Drehungsvermögen des *Tannins* bewirkt, dafs aber die specifische Drehung des flüssigen, wie des coagulirten Arsensäuretannins die gleiche ist. Behandelt man nun die *α-Digallussäure*, in derselben Weise wie das *Tannin*, mit Arsensäure, so bleibt die Lösung selbst nach monatelangem Stehen noch flüssig. Hiernach ist das *Tannin* also in seiner Molekulargröfse, in seiner elektrischen Leitfähigkeit, in seinem Lichtabsorptionsvermögen und in seinem Verhalten gegen Arsensäure durchaus verschieden von der *α-Digallussäure*. Den beiden, bisher für identisch gehaltenen Körpern ist daher eine ganz verschiedene Constitution beizulegen, wobei das Molekül des *Tannins* ungefähr viermal gröfser als bisher anzunehmen ist. In dem *Tannin* hat man es demnach mit einem hoch complicirten Gebilde zu thun, das durch Condensation entstanden und in der gewöhnlich zugänglichen Form mit anderen Stoffen vermengt ist. *Wt.*

Otto Rosenheim und Philip Schidrowitz. Die optische Activität der Gallusgerbsäure [1]). — Die Verfasser untersuchten

[1]) Chem. Soc. J. **73**, 878—885; Chem. News **78**, 251.

eine Anzahl sogenannter reiner *Gallusgerbsäuren* des Handels auf ihr optisches Verhalten und fanden, dafs dieselben wechselnde Mengen Gallussäure und mineralischer Bestandtheile enthalten, welchen wahrscheinlich die grofse Veränderlichkeit in dem optischen Verhalten der Gallusgerbsäuren (von $\alpha_D = + 11^0$ bis $\alpha_D = + 74{,}2^0$) zugeschrieben werden mufs. Der Hauptbestandtheil aber aller im Handel vorkommender Gallusgerbsäuren ist ein Körper, welcher ein specifisches Drehungsvermögen von annähernd $\alpha_D = + 75^0$ besitzt. Im Weiteren wurde gefunden, dafs die aus den rohen Gallusgerbsäuren dargestellten Acetylverbindungen und Chininsalze derselben für das gleiche Lösungsmittel auch ein gleiches Drehungsvermögen besitzen. Hiernach ist die von Schiff für die Gallusgerbsäure aufgestellte Formel, da sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthielt, kein richtiger Ausdruck ihrer Constitution. *Wt.*

Otto Rosenheim und Philip Schidrowitz. Die Einflüsse, welche das optische Drehungsvermögen der Gallusgerbsäure ändern [1]). — Die Verfasser untersuchten, welchen Einflufs die Concentration und die Natur des Lösungsmittels, und welche Wirkung optisch inactive Körper (Salze u. s. w.) auf das optische Drehungsvermögen der Gallusgerbsäure ausüben. Zu den Versuchen wurde der von ihnen aus den rohen Gallusgerbsäuren des Handels abgeschiedene, anscheinend homogene Körper benutzt, welcher ein constantes specifisches Drehungsvermögen von $\alpha_D^{15^0} = + 75{,}2^0$ besitzt. Es ergab sich, dafs bei wässerigen Lösungen der Gallusgerbsäure bis zu 1 Proc. Gehalt das specifische Drehungsvermögen stets das gleiche $\alpha_D^{15^0} = + 75{,}2^0$ ist, dafs es aber bei Lösungen bis zu 10 Proc. Gehalt schrittweise bis zu $\alpha_D^{15^0} = + 66{,}1^0$ abnimmt. Im Weiteren zeigte es sich, dafs die optische Activität der Gallusgerbsäure von der Natur ihres Lösungsmittels sehr stark beeinflufst wird. So wird das ursprüngliche Drehungsvermögen derselben, welches in wässeriger Lösung $\alpha_D^{15^0} = + 75{,}2^0$ beträgt, in einer Lösung von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff bis auf $\pm 0^0$ herabgedrückt, und auch Aceton allein bewirkt eine starke Verminderung desselben. Alkohol, Essigäther und Gemische von Aceton mit Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform drücken ebenfalls das Drehungsvermögen der Gallusgerbsäure merklich herab. Was endlich den Einflufs optisch inactiver Substanzen anlangt, so ergab es sich, dafs Mineralsäuren und Borsäure auf das specifische

[1]) Chem. Soc. J. 73, 885—893; Chem. News 78, 251.

Drehungsvermögen der Gallusgerbsäure ohne Einfluſs sind, während Essigsäure dasselbe ein wenig herunterdrückt, was aber wohl von einer partiellen Acetylirung herrührt. Gallussäure vermindert dasselbe, und zwar steht die Verminderung in directem Verhältnisse zu der in der Gallusgerbsäure vorhandenen Menge Gallussäure. Ein Zusatz von fünf bis sechs Tropfen Ammoniak zu einer 1 proc. Gallusgerbsäurelösung macht dieselbe vollständig optisch inactiv. Schlieſslich wurden noch folgende Salze: Natriumwolframat, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Lithiumborat, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Lithiumchlorid, Natrium- und Kaliumbicarbonat und Zinkacetat auf ihren Einfluſs auf das specifische Drehungsvermögen der Gallusgerbsäure untersucht, wobei es sich zeigte, daſs alle Salze einen groſsen Einfluſs auf dasselbe ausüben, indem sie alle eine herabmindernde Wirkung ausüben, bis ein gewisses Minimum erreicht ist, worauf das Drehungsvermögen dann wieder steigt. Dieses Minimum ist veränderlich, entsprechend der Natur des in Frage kommenden Salzes. Zwischen diesem Minimum des Drehungsvermögens und dem Molekulargewichte des Salzes besteht aber anscheinend die Beziehung, daſs das molekulare Drehungsvermögen des Gemisches von Salz und Gallusgerbsäure annähernd constant bleibt, und annähernd so groſs ist, wie das molekulare Drehungsvermögen der Gallusgerbsäure für sich allein. *Wt.*

Flavian Flawitzky. Eine Bemerkung über die optische Activität des Tannins[1]). — Gegen die Angabe Waldens[2]), welcher die erste Entdeckung der optischen Activität des Tannins Günther im Jahre 1895 zuschreibt, bemerkt Verfasser, daſs er bereits im Jahre 1890 dieselbe beobachtet hat[3]), und veröffentlicht jetzt die diesbezüglichen Daten für das specifische Drehungsvermögen im Natriumlicht $(\alpha)_D$ und im Lithiumlicht $(\alpha)_r$. 1. In wässeriger Lösung $(\alpha)_r = +50{,}3^0$. 2. Nach Bearbeitung mit Thierkohle bis zur Entfärbung: $(\alpha)_D = +58{,}0^0$. 3. In alkoholischer Lösung $(\alpha)_D = +22^0$, $(\alpha)_r = +17{,}4^0$. 4. In Eisessig $(\alpha)_D = +24{,}5^0$ und $(\alpha)_r = +19{,}4^0$. *Tit.*

R. F. Wood-Smith und Cecil Revis. Verfahren zur Bestimmung der Gallusgerbsäure vermittelst des Polarimeters[4]). — Das von den Verfassern vorgeschlagene Verfahren zur *Bestimmung der Gallusgerbsäure* gründet sich auf rein empirisch, aus Versuchen mit Gallusgerbsäure gewonnene Befunde. Auf andere

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 748—749. — [2]) Ber. 30, 3151. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 22, 362. — [4]) Analyst. 23, 33—35.

Gerbstoffe sind die Versuche noch nicht ausgedehnt. Das Verfahren beruht darauf, dafs man die Linksdrehung einer Normal-Gelatinelösung vor und nach dem Behandeln mit bekannten Gerbstoffmengen beobachtet, wobei zu bemerken ist, dafs die filtrirten Flüssigkeiten jedesmal mit Eieralbumin geklärt werden müssen. Bei constanter Temperatur und in Abwesenheit anderer optisch activer Körper läfst sich die Menge der vorhandenen Gallusgerbsäuren dann aus der Differenz der beiden Beobachtungen bestimmen. Es ergab sich, dafs das specifische Drehungsvermögen der Gelatine bei constanter Temperatur sich in Lösungen bis zu 10 Proc. Gelatinegehalt nicht ändert, und dafs die Differenz zwischen dem Drehungsvermögen der Gelatinelösung vor und nach dem Behandeln mit dem Gerbstoff dem Gehalt an Gallussäure direct proportional ist, so lange ein genügender Ueberschufs an Gelatine vorhanden ist, um nach dem Behandeln mit dem Gerbstoff noch eine Linksdrehung von mindestens sieben Graden der Ventzke-Skala zu erzeugen. Zu den Versuchen wurde stets „Coignet's gold label extra fine Gelatine" verwendet, weil dieselbe eine stets gleichmäfsige Zusammensetzung besitzt, und die Versuche immer bei 45° ausgeführt. Als Polarimeter diente ein Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch. Die Ausführung geschieht folgendermafsen: 25 ccm einer etwa 9 proc., wässerigen Gelatinelösung von 45° werden in einer Porcellanschale von etwa 100 ccm Inhalt auf dem Wasserbade bis auf 60° erhitzt, 1 ccm völlig frisches Eiereiweifs hinzugegeben, unter stetem Umrühren zehn Minuten auf 100° erhitzt, wenn nach dem Abkühlen auf 50° die obenstehende Flüssigkeit vollkommen klar ist, nochmals auf 100° erhitzt, filtrirt, der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen und die filtrirte Flüssigkeit bei 45° mit Wasser auf 50 ccm gebracht. Sollte die Flüssigkeit noch nicht vollkommen klar sein, mufs die Behandlung mit Eiweifs nochmals wiederholt werden. In dem völlig klaren Filtrate wird dann die Linksdrehung bei 45° beobachtet. Dann werden 25 ccm der gleichen 9 proc. Gelatinelösung bei 45° mit einer bestimmten Menge einer 0,2 bis 1 g Gallusgerbsäure enthaltenden Gerbstofflösung versetzt, fünf bis zehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit dann von dem Gelatinegerbstoffniederschlage abgegossen, der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen, die mit dem Waschwasser vereinigte Lösung mit Eiweifs wie oben geklärt, filtrirt und in dem mit Wasser auf 50 ccm gebrachten Filtrate nun wieder bei 45° die Linksdrehung beobachtet. Bezeichnet T die Menge der angewendeten

Gallusgerbsäure und R die Gelatinedrehungsdifferenz bei den beiden Versuchen in Zuckergraden, so ergiebt sich der Factor $\frac{T}{R}$ im Mittel zu 0,0673. Derselbe giebt, mit der gefundenen Gelatinedrehungsdifferenz in Zuckergraden (für weifses Licht) multiplicirt, die Menge der vorhandenen Gallusgerbsäure an. Zu bemerken ist noch, dafs das zum Klären verwendete Eiereiweifs stets vollkommen frisch sein mufs, da sonst das Eiweifs nicht ordentlich gerinnt und die Flüssigkeit nicht vollkommen klar wird. Zum rascheren Filtriren bedient man sich am besten eines Faltenfilters. Nach dem Erwärmen der mit Gerbstoff versetzten Gelatinelösung mufs die obenstehende Flüssigkeit ganz milchig aussehen, als sicheres Zeichen, dafs ein genügender Ueberschufs an Gelatine vorhanden ist. *Wt.*

E. Aweng. Tanninbestimmung[1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs er bei dem Versuche, *Tannin* mit Formalin in stark salzsaurer Lösung als Tannoform zu fällen, analytisch völlig unbrauchbare Werthe aus dem Fällungsproducte erhalten habe, welche darauf hindeuten, dafs das *Tannin* keine einheitliche Verbindung ist. *Wt.*

Ferdinand Jean. Beobachtungen über die Bestimmung des assimilirbaren Tannins und die Titration des Tannins und der Gallussäure[2]). — Verfasser bestätigt die von Henry Rau schon 1888 gemachte Angabe, dafs durch das sehr häufig bei der Hammer'schen *Tannin*bestimmungsmethode benutzte Simand-sche Osseïn auch Extractivstoffe, Farbstoffe und ein Theil der Gallussäure fixirt werden. Gleichzeitig stellte Verfasser fest, dafs Hautpulver ganz anders und zwar stärker fixirend wirkt, als eine unverletzte zarte Blöfse. In Sumachextract und anderen Gerbmaterialien bestimmt Verfasser nicht nur die von der Haut absorbirten Stoffe, sondern auch *Tannin-* und *Gallussäure* mit Hülfe von Albumin. Er titrirte einen Theil einer Lösung von 0,1 g Tannin und 0,1 g Gallussäure in 100 ccm Wasser nach der Jodmethode und behandelte einen anderen Theil dieser Lösung mit 0,5 g trockenem Eiereiweifs, säuerte mit Essigsäure schwach an, erhitzte zum Sieden und filtrirte vom Albumintannat ab; im Filtrate wurden 97,8 Proc. der vorhandenen Gallussäure jodometrisch wiedergefunden. Das Volumen der Jodlösung, das durch die nach der Coagulation des Albumins gelöst bleibenden Stoffe des Eier-

[1]) Rev. intern. falsif. 11, 29—30; Ref. Chem. Centr. 69, I, 641. —
[2]) Ann. Chim. anal. appl. 3, 145—149; Ref. Chem. Centr. 69, II, 140.

eiweifses absorbirt wird, ist in einem besonderen Versuch zu bestimmen. Man löst 0,5 g Eiereiweifs in 100 ccm Wasser, säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an, coagulirt durch Erwärmen, filtrirt, versetzt 10 ccm des Filtrats mit Natriumbicarbonat, füllt auf 50 ccm auf und titrirt mit Jodlösung. *Wt.*

Anton Seyda. Eine empfindliche Gerbsäurereaction [1]). — Verfasser machte darauf aufmerksam, dafs eine äufserst verdünnte, wässerige Lösung des Natriumgoldchloriddoppelsalzes durch eine ebenfalls stark verdünnte, wässerige Gerbsäurelösung purpurroth gefärbt wird. Die Reaction gelingt am besten in neutraler oder schwach saurer Flüssigkeit, und tritt in stark verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nach etwa zehn Minuten ein und erreicht nach etwa 30 Minuten das Maximum der Intensität. Verfasser hat sich dieser Reaction besonders bei Untersuchungen von Geheimmitteln, die stark gefärbte Pflanzenextracte darstellten, mit Erfolg bedient, indem er durch dieselbe leicht feststellen konnte, ob die Extracte gerbsäurehaltig oder gerbsäurefrei waren. *Wt.*

Richard Möhlau und Leopold Kahl. Ueber die Producte der Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure [2]). — Die Verfasser erhielten bei der Einwirkung von *Formaldehyd* auf *Gallussäure* folgende vier verschiedenen *Methylendigallussäuren*: 1. eine schwer lösliche krystallinische, 2. eine leicht lösliche krystallinische, 3. eine leicht lösliche amorphe und 4. eine schwer lösliche amorphe Methylendigallussäure. Die *schwer lösliche krystallinische Methylendigallussäure I*, welche schon von Caro [3]) durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Formaldehyd mit der fünfzehnfachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) erhalten wurde, wird am besten in der Weise dargestellt, dafs man auf dem Wasserbade 100 g Gallussäure in 1125 g Wasser löst, unter Rühren 375 g heifse, concentrirte Salzsäure und 60 g Formaldehydlösung von 40 Proc. hinzufügt, nach beendeter Reaction die gebildete *Methylendigallussäure*, $C_{15}H_{12}O_{10}$, abfiltrirt, gut auswäscht, mit Wasser auskocht und zur Entfernung geringer Farbstoffmengen erst mit Alkohol und dann mit Aether auswäscht. Die so gewonnene *Methylendigallussäure* bildet ein leichtes, beim Reiben stark elektrisch werdendes, in Wasser schwer und in Alkohol leichter lösliches und hieraus in langen, weifsen Nädelchen krystallisirendes Krystallpulver. Ihre Lösung in Aetzalkalien färbt

[1]) Chemikerzeit. 22, 1085. — [2]) Ber. 31, 259—266. — [3]) Ber. 25, 946; JB. f. 1892, S. 1984 ff.

sich an der Luft roth, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und färbt sich auf Zusatz von Nitrose kirschroth. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure, ohne zu schmelzen, unter Dunkelfärbung. Durch einstündiges Erhitzen mit 5 Thln. Alkohol von 95 Proc. im geschlossenen Rohre auf 105° wird sie in das *Anhydrid*, $C_{15}H_{10}O_9$, übergeführt, welches gut ausgebildete, rhombische, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich zersetzende, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Kryställchen bildet. Seine Lösung in ätzenden und kohlensauren Alkalien färbt sich durch Sauerstoffabsorption, seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb, welche Farbe durch Nitrose in Erdbeerroth übergeht. Die leicht lösliche krystallinische *Methylendigallussäure II* findet sich in den beim Auskochen der schwer löslichen Säure I mit Wasser erhaltenen wässerigen Auszügen; ihre Bildung hängt von der Concentration der angewendeten Salzsäure und der Menge des Formaldehyds ab. Die beste Ausbeute an dieser Säure erhält man bei Anwendung einer aus 1 Thl. concentrirter Salzsäure und 4 Thln. Wasser bereiteten verdünnten Salzsäure und einer 40 Proc. der Gallussäure entsprechenden Menge 40 proc. Formaldehydlösung, indem man 100 g Gallussäure mit 40 g Formaldehydlösung und 1500 g der verdünnten Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die gebildete Rohsäure abfiltrirt, auswäscht und mit Wasser auskocht. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt dann die *leicht lösliche krystallinische Methylendigallussäure II* in langen, weifsen Nädelchen aus. Sie ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht löslich, ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft braunroth, ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb, welche Farbe durch Nitrose in kirschroth übergeht. Durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit einer zu ihrer vollständigen Lösung ungenügenden Menge Wasser, welches mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt ist, im geschlossenen Rohre auf 110°, wird sie in ein *Anhydrid*, $C_{30}H_{22}O_{19}$, übergeführt, welches aus 2 Mol. Säure durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Dasselbe bildet grofse, roth gefärbte, körnige, rhombische Krystalle und gleicht in seinem sonstigen Verhalten dem oben beschriebenen Anhydrid, $C_{15}H_{10}O_9$. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose dunkelroth gefärbt. Die *leicht lösliche amorphe Methylendigallussäure III* findet sich in den wässerigen Auszügen der schwer löslichen Säure I nach etwa einwöchentlichem Stehen. Sie bildet sich ferner aus der leicht löslichen Säure II durch monatelanges Stehen derselben in salzsäurehaltigem Wasser und wird endlich bei der

Darstellung der Säure IV neben dieser erhalten, in welche sie sich auch beim Erhitzen mit Salzsäure und Formaldehyd auf dem Wasserbade verwandelt. Sie ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Ihre rothbraune Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose rothviolett gefärbt. Ihr Phenylhydrazinsalz ist zum Unterschiede von demjenigen der Säure IV in Alkohol sehr leicht löslich und daraus nicht krystallisirt zu erhalten. Durch längeres Erhitzen mit Alkohol auf dem Wasserbade wird sie in das kleine, gut ausgebildete prismatische Kryställchen darstellende *Anhydrid*, $C_{15}H_{10}O_9$, übergeführt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol nicht, in ätzenden Alkalien leicht, in kohlensauren Alkalien schwerer löslich. Seine Lösungen in Aetzalkalien färben sich durch Sauerstoffabsorption, seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose kirschroth gefärbt. Die *schwer lösliche amorphe Methylendigallussäure IV* endlich, welche schon von Baeyer[1]) und Kleeberg[2]) erhalten wurde, wird am zweckmäfsigsten durch Lösen von 20 g Gallussäure in heifsem Wasser, Vermischen der erkalteten Lösung mit 40 ccm 40 proc. Formaldehydlösung und Versetzen des Gemisches mit concentrirter Salzsäure bis zur beginnenden Trübung dargestellt. Die sich danach ausscheidende Rohsäure wird zur Entfernung der leicht löslichen Säure III einige Male mit Wasser auf dem Wasserbade digerirt, und dann die *schwer lösliche amorphe Methylendigallussäure IV*, $C_{15}H_{12}O_{10}$, als farbloses, amorphes, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlendes, in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol sehr schwer, in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht lösliches Pulver erhalten. Das ebenfalls schon von Baeyer (l. c.) und Kleeberg (l. c.) dargestellte *Anhydrid*, $C_{30}H_{22}O_{19}$, dieser Säure entsteht durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Säure und bildet sich beim Erhitzen der Säure mit salzsäurehaltigem Wasser auf dem Wasserbade. Es krystallisirt in feinen Nädelchen, seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose erdbeerroth gefärbt. Die hier beschriebenen vier Methylendigallussäuren zeigen hiernach folgende gegenseitige Beziehungen: Die Säuren I und II lassen sich in die Säure III, und diese wieder in die Säure IV überführen. Während die Säuren I und III zwei von einander verschiedene Anhydride, $C_{15}H_{10}O_9$, geben, die durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Säure entstehen, liefern die Säuren II und IV ebenfalls zwei von einander verschiedene

[1]) Ber. 5, 1096; JB. f. 1872, S. 389 u. 550. — [2]) Ann. Chem. 263, 285; JB. f. 1891, S. 1442.

Anhydride, $C_{30}H_{22}O_{19}$, welche durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Säure entstehen. Das Verhalten der aus den vier Methylendigallussäuren durch Einwirkung von Nitrose auf ihre Lösungen in concentrirter Schwefelsäure gewonnenen Farbstoffe zeigt folgende Tabelle:

Lösung in	Farbstoff aus Säure I	Farbstoff aus Säure II	Farbstoff aus Säure III	Farbstoff aus Säure IV
conc. H_2SO_4	gelbroth	gelbroth	gelbroth	gelbroth
$NaHCO_3$.	violett	violett	violett	violett
NaOH . .	grünlich blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	schwarzblau, wird in kurzer Zeit dunkelgrün, ist in 24 Stunden dunkelgelb	reinblau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	reinblau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb

Hiernach scheint aus den Säuren I, III und IV ein relativ beständiger Fluoronfarbstoff und aus der Säure II ein relativ vergänglicher, vielleicht aurinartiger Farbstoff (Diphenylmethanfarbstoff) zu entstehen. Was das Verhältnifs endlich der amorphen Methylendigallussäuren zu den krystallinischen anlangt, so sind dieselben möglicher Weise als Polymere der letzteren aufzufassen. *Wt.*

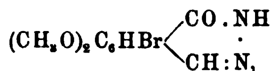
Carl Goldschmidt in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung des Dimethyläthylcarbinolesters der Opiansäure. [D. R.-P. Nr. 97560][1]. — Dieser Ester entsteht beim Kochen der Componenten am Rückflufskühler, schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 81°, ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Aether und Alkohol löslich. Er scheidet sich aus siedendem Ligroin in tafelförmigen Krystallen ab, und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. *Min.*

A. Bistrzycki und E. Fynn. Ueber die Amide zweier substituirter o-Aldehydosäuren[2]. — Die von Tust[3]) aus *Bromopiansäure* und Phosphorpentachlorid erhaltene Verbindung vom Schmelzp. 98 bis 99° ist nicht, wie Tust angenommen hat, ein Trichlorid, $(CH_3O)_2C_6HBr(CHCl_2)(COCl)$, sondern ein *Mono-*

---

[1]) Patentbl. 19, 421. — [2]) Ber. 31, 922—929. — [3]) Ber. 25, 1997; JB. f. 1892, S. 1970.

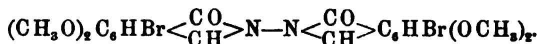
chlorid, $(CH_3O)_2C_6HBr(COCl)(CHO)$, welches die normale Constitution besitzt, da es mit Methylalkohol denselben Ester liefert, der auch aus bromopiansaurem Silber und Methyljodid erhalten wird. Das aus dem Monochlorid dargestellte *Bromopiansäureamid*, $C_{10}H_{10}O_4NBr$, schmilzt, aus Chloroform umkrystallisirt, bei 200°, während Tust für das aus Wasser umkrystallisirte Amid 180° angiebt. — *Nitroopiansäurechlorid*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H(COCl).CHO$, aus Nitroopiansäure und Phosphorpentachlorid, krystallisirt aus Benzol-Ligroin in gelblichen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 137 bis 138°, leicht löslich in heifsem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Aether und in Ligroin. — *Nitroopiansäureamid*, $C_{10}H_{10}O_6N_2$, bildet sich durch Kochen des Chlorids mit starkem, wässerigem Ammoniak und krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp. 203° unter Zersetzung. — *Bromopiazon*,



bildet sich beim Erwärmen von Bromopiansäure mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, bildet lange, farblose Nadeln und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 231 bis 232°. Das *Acetylderivat*, $C_{12}H_{11}O_4N_2Br$, krystallisirt aus heifsem Eisessig nach Zusatz von etwas Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 173°. — Beim Kochen von Bromopiansäureamid mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung entstehen zwei Verbindungen von der Formel $C_{10}H_{11}O_4N_2Br$, resp. $C_{10}H_8O_5NBr$. Der *Körper* $C_{10}H_{11}O_4N_2Br$ ist in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, krystallisirt aus heifsem Eisessig in Nadeln, die bei 267° unter Zersetzung schmelzen; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler liefert er ein *Acetylderivat*, $C_{10}H_{10}O_4N_2Br(C_2H_3O)$, welches aus Eisessig in farblosen Täfelchen vom Schmelzp. 242° krystallisirt und in den üblichen Lösungsmitteln, aufser in Eisessig, unlöslich ist. Diese Acetylirung scheint darauf hinzudeuten, dafs der Körper $C_{10}H_{11}O_4N_2Br$ kein Oximamid ist. Der *Körper* $C_{10}H_8O_5NBr$ entsteht aus dem Bromopiansäureamid durch Oxydation nach der Gleichung: $C_{10}H_{10}O_4NBr + O_2 = C_{10}H_8O_5NBr + H_2O$; er wird durch Lösen in kalter Sodalösung von der Verbindung $C_{10}H_{11}O_4N_2Br$ befreit, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln, zersetzt sich bei 227°, ist unlöslich in Wasser und in Benzol und liefert ein *Acetylderivat*, $C_{12}H_{10}O_6NBr$, welches aus heifsem Eisessig auf Zusatz von Wasser in Tafeln vom Schmelzp. 159° erhalten wird. — Aus Nitroopian-

säureamid und Hydroxylaminchlorhydrat erhält man den in Soda und in den gewöhnlichen Solventien unlöslichen Körper $C_{10}H_{11}O_6N_3$, welcher aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisirt und bei 265° unter Zersetzung schmilzt; das *Acetylderivat*, $C_{12}H_{13}O_7N_3$, krystallisirt aus Eisessig in Täfelchen vom Zersetzungspunkt 246°. — Durch Kochen von Bromopiansäureamid mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht das *Diacetylderivat*, $C_{10}H_8O_4NBr.(C_2H_3O)_2$, welches aus Benzolligroin in Nadeln vom Schmelzp. 150° krystallisirt und in heifsem Benzol und in Aether leicht löslich ist. *Min.*

A. Bistrzycki und E. Fink. Ueber Condensationsproducte aus den Amiden zweier o-Aldehydosäuren[1]). — Beim gelinden Erwärmen von Bromopiansäureamid mit Phosphoroxychlorid bildet sich durch Wasserabspaltung ein bei 325° noch nicht schmelzender Körper, welcher wahrscheinlich ein dimolekulares Product von der Formel $(C_{10}H_8O_3NBr)_2$ darstellt und als *Bis-Brom-m-opindolon* bezeichnet wird. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich und bildet, mit Eisessig ausgekocht und mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser ausgewaschen, ein schwach bräunlich gefärbtes Pulver. Das Bis-Bromopindolon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe auf, die durch eine Spur Salpetersäure in gelb übergeht; es besitzt wahrscheinlich die Constitution



$$(CH_3O)_2C_6HBr<{CO \atop CH}>N-N<{CO \atop CH}>C_6HBr(OCH_3)_2.$$

Die Reduction des Bis-Bromopindolons mit Zinn und rauchender Salzsäure bei Gegenwart von etwas Eisessig führt zu zwei Producten, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander getrennt werden können. *Dihydro-bis-brom-m-opindolon*, $C_{20}H_{18}O_6N_2Br_2$, das in kochendem Wasser unlösliche Reductionsproduct, ist in den üblichen Lösungsmitteln, aufser in Eisessig, sehr schwer oder gar nicht löslich, krystallisirt aus heifsem Eisessig in rhomboedrischen Formen, schmilzt bei 325° noch nicht, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und liefert kein Acetylderivat. *Bromhemipinisoimidin*,



$$(CH_3O)_2C_6HBr<{C(OH) \atop CH_2}>N,$$

ist das zweite, in kochendem Wasser lösliche Reductionsproduct, krystallisirt aus Wasser in kleinen, weifsen Nadeln, schmilzt bei

[1]) Ber. 31, 930—936.

203° und liefert ein *Acetylderivat*, $C_{12}H_{12}O_4NBr$, welches in kleinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 177 bis 178° krystallisirt und in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. — *Bis-nitro-m-opindolon*, $(C_{10}H_8O_6N_2)_2$, entsteht aus Nitroopiansäure und Phosphoroxychlorid, ist sehr schwer verbrennbar und sehr schwer löslich; es bildet eine hellgelbe, bisweilen orangerothe, amorphe Masse, schmilzt bei 325° noch nicht und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in gelb übergeht. — *Aminohemipinisoimidin*,



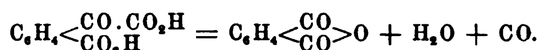
$$(CH_3O)_2C_6H(NH_2)<^{C(OH)}_{CH_2}>N,$$

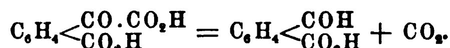
entsteht durch Reduction des Bisnitroopindolons mit Zinn und Salzsäure, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen, ist in heifsem Wasser schwer löslich, schmilzt bei 222 bis 224° unter Zersetzung und liefert ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}O_3N_2 . HCl$ (weifse Nadeln aus verdünntem Alkohol) und ein *Acetylderivat*, $C_{14}H_{16}O_5N_2$ (weifse Nadeln aus verdünntem Alkohol), vom Zersetzungsp. 242°. Durch Diazotirung des Aminohemipinisoimidins und Austausch der Diazogruppe gegen Brom nach der Methode von Sandmeyer erhält man einen Körper, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzolligroin als identisch mit dem oben beschriebenen Bromhemipinisoimidin erweist. An diesem Bromopiansäurederivat ist somit bewiesen, dafs in der Säure selbst die Substituenten die gleiche Stellung einnehmen, wie in der Nitroopiansäure, nämlich ($CO_2H:CHO:Br:CH_3O:CH_3O = 1:2:3:5:6$). *Min.*

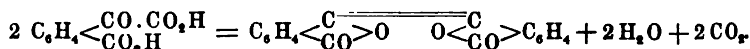
C. Gräbe und F. Trümpy. Ueber Phtalonsäure [Phenäthylonsäure-methylsäure-1,2][1]. — Die *Phtalonsäure*, $CO_2H . C_6H_4 . CO . CO_2H$, ist ein vortreffliches Material für die Darstellung der Phtalaldehydsäure, des Phtalids, der Homophtalsäure, Hydrodiphtallactonsäure und β-Desoxybenzoincarbonsäure. Zur Darstellung der Phtalonsäure im Kleinen nach der Methode von Tscherniac werden 100 g Naphtalin, 625 g Kaliumpermanganat und 6,25 Liter Wasser in einer grofsen Blechflasche mit aufsteigendem Kühler während drei bis vier Stunden zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; dann legt man den Kühler um und dampft ein, wobei ein grofser Theil des Naphtalins mit übergeht, der Rest des Kohlenwasserstoffes scheidet sich aus der erkalteten Lösung in fester Form ab und wird durch Filtriren entfernt. Nach Zugabe von 220 bis 240 g SO_4H_2 wird bis zur Trockne einge-

[1] Ber. 31, 369—375.

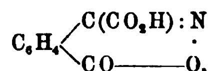
dampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Durch Lösen in sehr wenig Wasser trennt man die sehr leicht lösliche Phtalonsäure (80 bis 95 g) von der Phtalsäure (8 bis 10 g). Die Phtalonsäure krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser; sie schmilzt wasserhaltig bei 70 bis 80°, wasserfrei bei 144,5° (corr.). In Alkohol und Aether ist sie reichlich, in Chloroform sehr wenig löslich. Beim Erhitzen der Säure auf 180° und darüber erfolgt Zerfall in der Art, dafs sich zum Theil Kohlenoxyd, zum Theil Kohlensäureanhydrid abspaltet, unter Bildung von Phtalsäureanhydrid, Biphtalyl und Phtalaldehydsäure, welche je nach der Art des Erhitzens mehr oder weniger vollständig in ihr Anhydrid übergeht:







Uebergiefst man Phtalonsäure mit thiophenhaltigem Benzol und fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich letztere intensiv roth. Beim Eindampfen der Phtalonsäure mit überschüssigem Ammoniak im Wasserbade zur Trockne entsteht neben geringen Mengen einer hoch schmelzenden Substanz eine Säure von der Formel $C_9H_7O_4N$, welche, in Wasser wenig löslich, sich in Alkohol und in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löst und wahrscheinlich die Constitution $CO_2H.C_6H_4.C(NH).CO_2H$ besitzt. Aus Phtalonsäure und Hydroxylamin erhält man je nach den Versuchsbedingungen entweder ein *Oxim*,



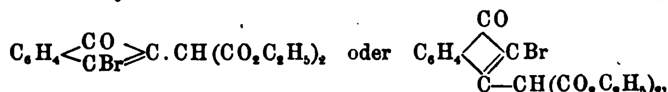
welches bei 167 bis 168° (oder 177 bis 178°?) schmilzt, oder Phtalimid, welches sich aus dem Oxim durch Kohlensäureabspaltung und Umlagerung bildet. Bei der Reduction der Phtalonsäure mit Zink und Salzsäure erhält man *Phtalidcarbonsäure*, $O.CO.C_6H_4.CH.CO_2H$, welche beim Erhitzen auf 200 bis 220° glatt in Phtalid und Kohlensäure zerfällt. Zur Darstellung der *Phtalaldehydsäure* mittelst Bisulfit werden 10 g Phtalonsäure mit einer Natriumcarbonatlösung, welche 5,5 g CO_3Na_2 enthält, zur Trockne verdampft und das Salz in 40 bis 50 ccm einer auf 60° erwärmten Bisulfitlösung von 40 Proc. SO_3NaH eingetragen. Man

dampft zur Trockne, macht sauer, zieht mit Aether aus und erhält direct eine Phtalaldehydsäure vom Schmelzp. 96°. *Min.*

C. Liebermann. Zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffes [III] [1]). — Verfasser hat eine Reihe von krystallisirten Derivaten der Carminsäure dargestellt, welche eine Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ für die Carminsäure wahrscheinlich machen. Ueber diese Derivate wird Verfasser später berichten. Die Carminsäure zeigt eine gewisse Analogie mit Ketoindenderivaten in ihrem Bestreben, aus ihrer ursprünglichen, äufserst wasserlöslichen Form durch Wasserverlust in wasserunlösliche Farbstoffe — offenbar Condensationsproducte mit hohem Molekül — überzugehen. Sehr interessant ist ferner die Thatsache, dafs das Dibromindon,



mit Malonsäureester, Acetessigester oder Benzoylessigester bei Gegenwart von alkoholischem Natriumalkoholat farbige Producte liefert, deren alkalische Lösungen in ihrem Aussehen alkalischen Carminsäurelösungen täuschend ähnlich sind. Aus Dibromindon, Malonsäurediäthylester und Natriumalkoholat entsteht nach der Gleichung: $C_9H_4OBr_2 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaOC_2H_5 = C_{16}H_{14}O_5BrNa + 2C_2H_6O + NaBr$, das Natriumsalz des Bromindonmalonsäureäthylesters. Der freie *Bromindonmalonsäureäthylester*,



ist in heifsem Alkohol sehr leicht löslich und fällt bei Wasserzusatz in hellgelblichen Blättchen vom Schmelzp. 129 bis 130° aus; in Eisessig und in Benzol löst er sich leicht und giebt mit Kalilauge oder mit Barytwasser prachtvolle Purpurfärbung. Beizen oder Wolle färbt der Ester nicht. — *Bromindonacetessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{13}O_4Br$, analog der Malonsäureverbindung dargestellt, bildet kleine, gelbe, kugelige Krystallaggregate, die bei 80 bis 82° schmelzen und schön purpurrothe Alkalilösungen geben. — Methyl- und Benzylacetessigester geben mit Dibromindon und Natriumalkoholat auch Farbreactionen, die aber sehr schnell durch Blau und Grün verlaufen, so dafs sie noch nicht gefafst werden konnten. — α- und β-Bromcarmin, sowie Roser's Oxybromindon zeigen die Malonsäureesterreaction nicht mehr. *Min.*

---

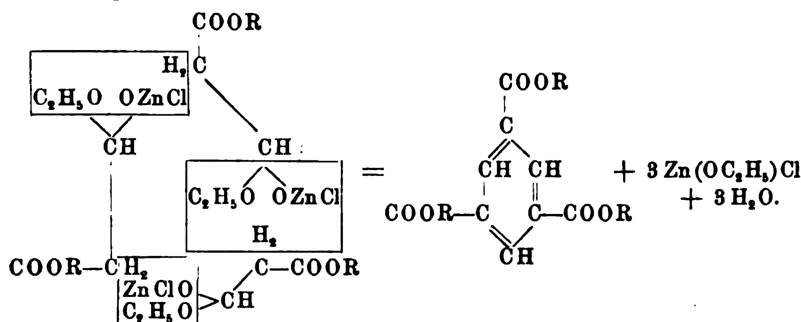
[1]) Ber. 31, 2079—2084; vgl. die früheren Mittheilungen daselbst 30, 688 u. 1731; JB. f. 1897, S. 2103, 2104 f.

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

Sergei Reformatsky. Ueber die Einwirkung eines Gemisches von Zink und Monochloressigester auf Ameisensäureester. Synthese des Esters der Trimesinsäure[1]). — Durch Erhitzen von 186 g Monochloressigester und 96 g Ameisensäureester mit Zink auf dem Wasserbade innerhalb fünf Tagen erhielt Verfasser statt der erwarteten Oxyglutarsäure durch Zersetzung der Reactionsproducte mit Wasser 30 g eines dicken, braunen Oels und durch Extraction mit Aether 43 g eines gelben, krystallinischen Stoffes. Aus dem obigen Producte wurde durch Verseifung und Säureeinwirkung 7 g einer festen, bei 280° noch nicht schmelzenden Säure gewonnen, die als *Trimesinsäure* erkannt wurde. Das krystallinische Product, welches aus der Benzollösung in Form bis 2 cm langer, hexagonaler Prismen (Tarasenko) krystallisirt, ist der *Aethylester der Trimesinsäure* vom Schmelzp. 133,5 bis 134,5°. Die aus demselben hergestellte Säure wurde mit Kohle gereinigt und bildete feine, weifse Haare vom Schmelzp. über 320°. Dieselbe ist leicht in Alkohol und heifsem Wasser, wenig in Aether und kaltem Wasser löslich. In diesem beträgt die Löslichkeit bei 22,5° = 2,69 Proc., bei 16° = 0,38 Proc. Der Methylester hat den Schmelzp. 142,5°. Das Natriumsalz, durch Sättigung mit Soda hergestellt und im Exsiccator getrocknet, hat die Zusammensetzung $C_6H_3(CO_2Na)_3 . 5H_2O$; beim Erhitzen bis 100° verliert es 4 Mol. Wasser. — Das Kaliumsalz, durch Sättigung der Säure mit alkoholischer Kalilauge hergestellt, krystallisirt nicht; es hat bei Zimmertemperatur 2 Mol. H_2O, bei 100° 1 Mol. H_2O, welches es erst bei 145° verliert. — Das Calciumsalz, wie das Natriumsalz bereitet, scheidet sich in Form glänzender Nadeln ab. Bei Zimmertemperatur enthält es 12 Mol. H_2O, bei 100° 3 Mol. H_2O, bei 125° 2 Mol. H_2O. Von diesen 2 Mol. geht das erste erst bei 185° weg, während sogar bei 200° das Salz nicht ganz wasserfrei zu erhalten ist. — Das ziemlich schwer lösliche Baryumsalz hat 10 Mol. Wasser, bei 100° 2 Mol. Das saure Baryumsalz hat 4 Mol. Wasser, welche bei 175° weggehen. — Das wasserfreie Silbersalz vergröfsert sein Volum sehr stark beim Erhitzen. — Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser. Es hat 5 Mol. H_2O, bei 128° 2 Mol. H_2O. — Die Bildung der Trimesinsäure erklärt Verfasser durch die intermediäre Bildung eines

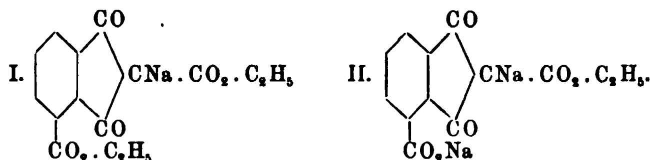
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 280—292.

Aldehydsäurederivats: $C_2H_5O-CHO + CH_2ClCOOC_2H_5 + Zn = C_2H_5O.CH(ZnClO)CH_2COOC_2H_5$. Daraus entsteht der Ester nach folgendem Schema:



Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch directe Extraction der Reactionsproducte mit Aether bewiesen, wobei der Ester erhalten wurde. *Tit.*

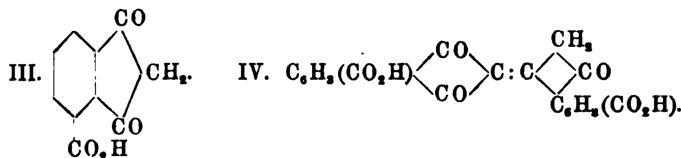
Fritz Ephraim. Ueber Diketohydrindencarbonsäure [1]). — *Hemimellithsäuretriäthylester*, $C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3$ (Krystalle vom Schmelzp. 39°), dargestellt aus dem Silbersalz und Jodäthyl in ätherischer Suspension, liefert bei der Condensation mit Natrium und Essigester den *Natriumdiketohydrindendicarbonsäurediäthylester* (I). Neben dieser Verbindung entsteht durch Verseifung der am Benzolkern stehenden $CO_2.C_2H_5$-Gruppe das *Dinatriumsalz des Diketohydrindendicarbonsäuremonoäthylesters* (II). Aus der wässerigen Lösung des Reactionsgemisches scheidet sich langsam das Diestersalz, $C_{15}H_{13}O_6Na + H_2O$, in gelben, mikroskopischen Kryställchen aus. Das in dem Filtrat des Diestersalzes befindliche Dinatriumsalz des Monoesters, $C_{13}H_8O_6Na_2$, fällt aus Alkohol als weifsgelbes, krystallinisches Pulver aus.



Der *Diketohydrindendicarbonsäuremonoester* fällt beim Ansäuern der wässerigen Lösung seines Natriumsalzes ölig aus und zersetzt sich beim Versuch, ihn zu isoliren. Der *Diketohydrindendicarbonsäurediester*, $C_{15}H_{14}O_6 + H_2O$, erstarrt dagegen, frei gemacht, zu

[1]) Ber. 31, 2084—2090.

voluminösen, hellgelben Nädelchen. Beim Kochen der angesäuerten Lösungen beider Säuren wird die an den Indenkern gebundene Carboxäthylgruppe rasch verseift, und unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure entsteht *Diketohydrinden-o-carbonsäure* (III) resp. deren Aethylester. Diese condensiren sich aber so leicht weiter, dafs sie nicht isolirt werden konnten. Dagegen gelang dem Verfasser die Darstellung des *Diketoximhydrinden-o-carbonsäureesters*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, welcher weifse Nädelchen vom Schmelzp. 186° bildet. — Setzt man zur Lösung des Natriumdiketohydrindencarbonsäureesters Salzsäure und filtrirt die beim Kochen entstehende Anhydrosäure sofort ab, so erhält man die *Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure*, $C_{20}H_{10}O_7$ (Formel IV), in Form von dunkelgrünen Flocken, welche in allen Lösungsmitteln leichter löslich sind, als das Anhydrobisdiketohydrinden selbst. Auch in Wasser ist die Anhydrosäure merklich löslich; sie färbt Wolle violett, ist aber kein Beizenfarbstoff. Die Farbe der Alkalisalze ist rothviolett, mit Bleiessig und Silbernitrat liefert sie violette Niederschläge.

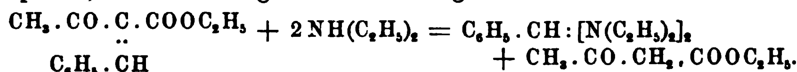


Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure, $C_{20}H_8O_6$, entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester mit Schwefelsäure ansäuert und kocht. Sie scheidet sich als Oel ab, das beim Erkalten harzig erstarrt und in Alkali mit brauner, in Eisessig und Alkohol mit grüner Farbe löslich ist. Aus der alkalischen Lösung fällt sie mit Säure in grünen Flocken aus; sie liefert ein Silbersalz von der Formel $C_{20}H_6O_6Ag_2$. — Durch Einwirkung von Condensationsmitteln auf das *Anhydrobisdiketohydrinden* erhielten Wislicenus und Reitzenstein[1]) das rothe *Dianhydrobisdiketohydrinden* neben geringen Mengen einer gelben Verbindung. Letztere entsteht, wie Verfasser gefunden hat, quantitativ durch Kochen des rothen Körpers, mit welchem sie isomer ist, in alkoholischer Suspension. Die gelbe *Verbindung*, $C_{36}H_{16}O_4$, ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich und krystallisirt aus siedendem Xylol in feinen Nädelchen, die bei 320° noch nicht schmelzen. Während der gelbe Körper, selbst nach mehr-

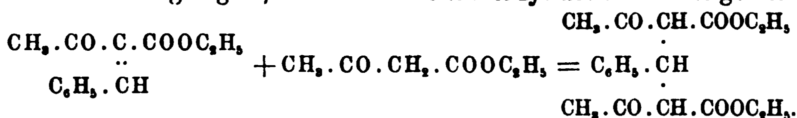
[1]) Ann. Chem. 277, 372; JB. f. 1893, S. 1474.

stündigem Kochen, aus Anilinlösung unverändert ausfällt, geht der rothe Körper mit primären und secundären Aminen unter Wasseraustritt sehr leicht Verbindungen ein. Das *Anilidodianhydrobisdiketohydrinden*, $C_{42}H_{21}O_3N$, entsteht beim Lösen von rothem Dianhydrobisdiketohydrinden in warmem Anilin, aus dem es beim Erkalten auf Alkoholzusatz als orangegelbes Pulver ausfällt. *Min.*

E. Knoevenagel und W. Faber. Beitrag zur condensirenden Wirkung des Diäthylamins [1]. — Bei Versuchen, Isobutyrylmalonester an Benzalacetessigester mittelst Diäthylamin anzulagern, beobachteten die Verfasser, dafs hierbei der Isobutyrylmalonester gar nicht in Reaction tritt; sie erhielten lediglich *Benzylidenbisacetessigester*, $C_{19}H_{24}O_6$, vom Schmelzp. 152°. Dieser Körper entsteht auch, wenn man auf Benzalacetessigester Diäthylamin allein einwirken läfst. Die Reaction läfst sich so erklären, dafs das Diäthylamin zunächst die Hälfte des Benzalacetessigesters spaltet, im Sinne folgender Gleichung:



Der gebildete Acetessigester wird dann an die zweite Hälfte des Benzalacetessigesters bei Zimmertemperatur unter dem Einflufs des Amins angelagert, und es entsteht Benzylidenbisacetessigester:

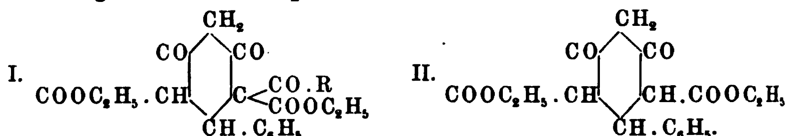


Beim 24 stündigen Stehen von Cuminylidenacetessigester mit einigen Tropfen Diäthylamin bei Zimmertemperatur entsteht *Cuminylidenbisacetessigester*, $C_{22}H_{30}O_6$, welcher, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 137° schmilzt. Aus Benzalacetylaceton (Siedep. 179 bis 181° unter 12 mm Druck) und Diäthylamin erhält man *Benzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 165° schmilzt. *Min.*

E. Knoevenagel und W. Faber. Ueber Condensationen acidylirter Malonester mit Benzalacetessigester [2]. — Knoevenagel und Vieth hatten früher [3] beobachtet, dafs Malonsäureester und Benzalacetessigester sich bei Gegenwart von Kaliumalkoholat oder Diäthylamin zunächst zu einem δ-Ketonsäureester zusammenlagern, und dafs dieser bei der Einwirkung von Kaliumalkoholat unter Alkoholabspaltung ein Derivat des Dihydroresorcins

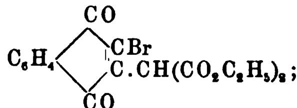
[1]) Ber. 31, 2773—2775. — [2]) Daselbst, S. 2768—2772. — [3]) Ber. 27, 2337; JB. f. 1894, S. 1666.

(m-Diketohexamethylens) liefert. Bei der Einwirkung von Acidylmalonestern auf Benzalacetessigester unter dem Einfluſs von Kaliumalkoholat entstehen zunächst offenbar Dihydroresorcinderivate von der Formel I, welche aber nicht isolirt werden konnten, vielmehr die Acidylgruppe abspalteten unter Bildung des schon früher gewonnenen Körpers II.



Die Reaction wurde bei dem Isobutyrylmalonester und bei dem Benzoylmalonester geprüft. Der *Isobutyrylmalonester*, $C_{11}H_{18}O_5$, aus Natriummalonester und Isobutyrylchlorid dargestellt, siedet bei 133 bis 134° unter 14 mm Druck und bei 126 bis 127° unter 10 mm Druck. Der *Benzoylmalonester* wurde nach den Angaben von Claisen dargestellt; er siedet bei 13 mm von 192 bis 193°, bei 10 mm von 186 bis 187°. Beide acidylirte Malonester liefern bei der Einwirkung von Benzalacetessigester bei Gegenwart von Kaliumalkoholat das *Phenyl-5-dicarboxäthyl-2,4-cyklohexandion-1,3*, $C_{18}H_{20}O_6$ (Formel II), vom Schmelzp. 157°, welches beim Kochen mit Kalilauge Phenyldihydroresorcin liefert. *Min.*

C. Liebermann. Ueber Farbreactionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten [1]). — Die von Roser und Haseloff entdeckte schöne Farbreaction zwischen Dichlorindon und Mononatriummalonsäureester, welche vom Verfasser [2]) am Dibromindon weiter verfolgt wurde, hat sich als specifische Reaction auf Chinone und die den Chinonen nahe verwandten Indone erwiesen. Bei Anwendung von 2,3-Dibrom-α-naphtochinon entsteht der sehr leicht veränderliche *Monobrom-α-naphtochinonmalonsäureester*,



der Körper krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die, in alkoholischer Lösung mit einer Spur Alkali oder Ammoniak versetzt, eine schöne kornblumenblaue Reaction zeigen. Mit Dibrom-β-naphtochinon erhält man eine blaugrüne Farbreaction und durch Ansäuern mit Essigsäure den zu Grunde liegenden Körper, welcher aus Alkohol in orangerothen Nadeln krystallisirt. Ganz ähnlich

---

[1]) Ber. 31, 2903—2907. — [2]) Daselbst, S. 2081.

verhalten sich Monobrom- und Monochlor-β-naphtochinon. Dabei erwiesen sich aber die Verbindungen bei ihrem Entstehen in alkalischer Lösung recht unbeständig. Statt getrennter Lösungen von Malonsäureestern und Natriumalkoholat wendet man zweckmäſsig die alkoholische Lösung von fertigem Mononatriummalonsäureester an. Auch Anwendung von Malonsäureester unter Zusatz von wenig Ammoniak führt in manchen Fällen zum Ziel. Bei Anwendung von nicht substituirten Chinonen sind die Farbreactionen meist noch beträchtlich unbeständiger und deshalb die Verbindungen schwerer zu fassen, weil die Chinone an sich in alkoholischer Lösung schon gegen Spuren von Alkali reagiren, wobei man meist bräunliche, miſsfarbige Reactionen erhält. Unter Benutzung fertiger alkoholischer Mononatriummalonsäureesterlösungen erhält man mit α-Naphtochinon eine grünblaue, mit β-Naphtochinon eine rothe Lösung, und aus dieser läſst sich durch Ansäuern eine in gelbbraunen Nadeln krystallisirende Substanz erhalten. *Min.*

H. v. Pechmann und L. Wolman. Neue Bildungsweise des Orcintricarbonsäureesters aus Acetondicarbonsäure [1]. — Die Verfasser theilten mit, daſs man den von Cornelius und v. Pechmann [2] aus dem Acetondicarbonsäureester unter Einwirkung von metallischem Natrium gewonnenen *Orcintricarbonsäureester (Dioxyphenylessigdicarbonsäureester)*, $C_{16}H_{20}O_8$, auch in der Weise gewinnen kann, daſs man die Acetondicarbonsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas esterificirt [3], die mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung zwei bis drei Wochen stehen läſst und danach unter 50 mm Druck fractionirt. Dabei geht bei 176 bis 180° Acetondicarbonsäureester über, der Rückstand erstarrt krystallinisch und erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin als vollständig identisch mit dem von Cornelius und v. Pechmann (l. c.) beschriebenen, in verfilzten, bei 98° schmelzenden Nädelchen krystallisirenden *Orcintricarbonsäureester*. Sättigt man den zuerst erhaltenen Acetondicarbonsäureester nach dem Mischen mit dem gleichen Gewicht Alkohol nochmals mit Chlorwasserstoffgas und läſst wieder zwei bis drei Wochen stehen, so erhält man eine neue Menge des Orcintricarbonsäureesters. Beim zweitägigen Behandeln mit der achtfachen Menge 10 proc. Natronlauge in der Kälte wird der Orcintricarbonsäureester zu der

---

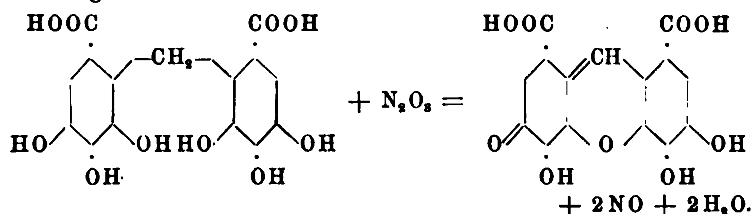
[1] Ber. 31, 2014—2017; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2101. — [2] Ber. 19, 1448; JB. f. 1886, S. 1277 ff. — [3] Vgl. v. Pechmann, Ann. Chem. 269, 159; JB. f. 1890, S. 1661 ff.

Dioxyphenylessigdicarbonestersäure, $C_6H(-CH_2COOH, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5, -OH, -OH)$, verseift, welche aus Alkohol in Rhomboedern krystallisirt, bei 183 bis 184° schmilzt, in siedendem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Aether, Benzol und Ligroin schwer löslich ist, durch Eisenchlorid roth gefärbt wird und mit Chloroform und Natronlauge die Homofluoresceïnreaction giebt. Wird der Orcintricarbonsäureester dagegen in der Wärme verseift, so erhält man die Tricarbonsäure, welche aber so leicht unter Kohlensäureabspaltung in die Dioxyphenylessigsäure übergeht, dafs ihre Isolirung in gröfseren Mengen nicht gelang. Die *Dioxyphenylessigsäure*, $C_8H_8O_4$, krystallisirt, wie schon Cornelius und v. Pechmann (l. c.) angeben, in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 54°, beim wiederholten Schmelzen aber bei 74 bis 75° schmelzen. Dampft man ihre Lösung aber vollständig zur Trockne ein, so erhält man bei 127 bis 128° schmelzende Nadeln, welche nach dem Lösen und freiwilligen Verdunsten der Lösung wieder bei 54° schmelzende Krystalle geben, welche Erscheinungen zweifellos durch verschiedenen Krystallwassergehalt hervorgerufen werden. Wird der Orcintricarbonsäureester (1 Thl.) in Alkohol (5 Thln.) gelöst, mit concentrirtem Ammoniak ($2^1/_2$ Thln.) versetzt, nach 48stündigem Stehen mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so erhält man den *Dioxyphenylacetamiddicarbonsäureester*, $C_6H(-CH_2CONH_2, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5, -OH, -OH)$, welcher aus viel siedendem Alkohol in verfilzten, bei 186° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln schwer, in Chloroform und Aceton leichter löslichen Nadeln krystallisirt und durch Eisenchlorid roth gefärbt wird. Das beim Behandeln des in Alkohol (20 ccm) aufgeschlemmten Amids (5 g) mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in 20 ccm Alkohol entstehende *Mononatriumsalz*, $C_{14}H_{16}NaNO_7$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, dissociirt sich aber in wässeriger Lösung. Erwärmt man das Amid mit Alkalien, so erhält man Dioxyphenylessigsäure, läfst man aber das Amid 24 Stunden mit 20- bis 30 proc. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entsteht die *Dioxyphenylacetamiddicarbonestersäure*, $C_6H(-CH_2CONH_2, -COOC_2H_5, -COOH, -OH, -OH)$, welche aus Alkohol in Prismen krystallisirt, bei 221 bis 222° schmilzt und durch Eisenchlorid roth gefärbt wird. Während Methylamin ganz in derselben Weise, wie Ammoniak, auf den Orcintricarbonsäureester einwirkt, so dafs eine dem Dioxyphenylacetamiddicarbonsäureester analoge Verbindung erhalten wird, die beim Verseifen in der Kälte eine bei 199° schmelzende Säure giebt, sind Dimethylamin und Anilin unter den gleichen

Verhältnissen ganz ohne Einwirkung auf den Orcintricarbonsäureester. Schlieſslich sei noch bemerkt, daſs man, durch eine geringfügige Modification des von Cornelius und v. Pechmann (l. c.) beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, daſs man den Acetondicarbonsäureester vor der Behandlung mit Natrium mit etwas Alkohol verdünnt, statt des Orcintricarbonsäureesters die von Jerdan [1]) auf ähnlichem Wege gewonnene Verbindung erhält, welche von diesem als ein Phloroglucinderivat charakterisirt wird.

Wt.

Richard Möhlau und Leopold Kahl. Ueber Formaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure [2]). — *Trioxyfluorondicarbonsäure* wird erhalten, wenn man Methylendigallussäure in der 30 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 70° löst, die blaue Lösung auf Zimmertemperatur erkalten läſst und die berechnete Menge Nitrosylschwefelsäurelösung hinzufügt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

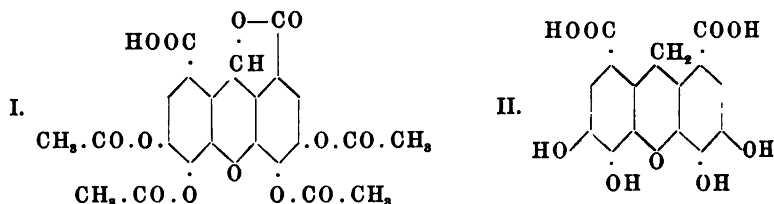


$+ 2NO + 2H_2O.$

Der Farbstoff scheidet sich auf Zusatz von Wasser in durchsichtigen, rubinrothen, prismatischen Krystallen in Verbindung mit Schwefelsäure aus. Beim Zusammenbringen mit Wasser werden sie sofort undurchsichtig und zerfallen zu unregelmäſsigen Krystallen. Der Farbstoff ist in den üblichen Krystallisationsmitteln unlöslich, in kochendem Wasser wenig löslich und bildet ein violettes, krystallinisches Pulver; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe ohne Fluorescenz, in kohlensauren, essigsauren und borsauren Alkalien mit violetter, in Ammoniak mit blauer, in Aetzalkalien mit grünlichblauer Farbe ebenfalls ohne Fluorescenz. Als Beizenfarbstoff vereinigt er sich mit Metalloxyden zu schwer löslichen bezw. unlöslichen Lacken. Das Calcium- und Baryumsalz, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gewonnen, bilden blaue, flockige, fast unlösliche Niederschläge. Die Uran-, Cer-, Nickel-, Kobalt-, Zinn-, Aluminium-, Eisen- und Chromlacke sind unlöslich und von blauer bis grünlichblauer Farbe. Durch Nach-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1106; JB. f. 1897, S. 1938 ff. — [2]) Ber. 31, 266—271.

chromiren mit Kaliumbichromat und Essigsäure wird der Chromlack dunkelgrün. — Beim Erhitzen des Farbstoffes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein *Acetylderivat*, $C_{23}H_{16}O_{13}$ (Formel I), welches aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 140,5 bis 141,5° unter Bräunung schmilzt, sich in Alkohol schwer, sehr schwer in Benzol, Aether, Methylalkohol, etwas besser in Chloroform und Aceton löst. Beim Erhitzen des Farbstoffs mit Benzoylchlorid auf 140 bis 150° entsteht ein *Benzoylderivat*, $C_{86}H_{46}O_{25}$, welches aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 250,5 bis 252,5° krystallisirt, in Wasser, Alkalicarbonaten und Alkalilaugen unlöslich, in Aether wenig, in Aceton und Chloroform leichter, in Benzol am leichtesten löslich ist.



Tetraoxyxanthendicarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_9$ (Formel II), entsteht durch Reduction der Trioxyfluorondicarbonsäure mit Natriumcarbonat und Traubenzucker, krystallisirt aus 50proc. Alkohol in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen, ist schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure und Alkohol. Alkalicarbonate und Alkalien nehmen sie leicht auf. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft roth. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; bei der Zinkstaubdestillation liefert sie Xanthen. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 170° entsteht die *Tetraacetyltetraoxyxanthendicarbonsäure*, $C_{23}H_{18}O_{13}$, welche aus 50proc. Essigsäure in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 241° krystallisirt, in Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich ist. ***Min.***

Aldehyde.

Ludwig Gattermann. Zur Synthese aromatischer Aldehyde[1]). — Die von Gattermann und Koch[2]) beschriebene Methode zur Einführung der Aldehydgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe versagt bei den Phenoläthern, weil das Kupferchlorür

[1]) Ber. 31, 1149—1152. — [2]) Ber. 30, 1622; JB. f. 1897, S. 2124.

sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in dem Phenoläther nicht auflöst. Man gelangt jedoch zum Ziel, wenn man das Kohlenoxyd durch die Blausäure ersetzt und, wie folgt, arbeitet. In die Mischung von Phenoläther mit wasserfreier Blausäure leitet man unter guter Kühlung mit Eis etwa eine halbe Stunde lang gasförmige Salzsäure ein und versetzt darauf allmählich mit frisch bereitetem Aluminiumchlorid. Unter weiterem Einleiten von Salzsäure steigert man dann im Laufe einer Stunde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade die Temperatur auf etwa 40° und läfst die Reaction während vier bis fünf Stunden bei dieser Temperatur sich vollenden. Der Procefs verläuft hierbei so, dafs aus Blausäure und Salzsäure zunächst durch Addition das Chlorid der Imidoameisensäure, NH:CHCl, entsteht, welches mit dem Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das krystallinische, aber leicht veränderliche Chlorhydrat des Aldehydimides (Aldins) liefert; z. B.: $CH_3 . C_6H_4 . OCH_3 + HCN + HCl = (CH_3)(CH_3O)C_6H_3 . CH:NH . HCl$. Aus den Aldehydimiden erhält man durch Spaltung mit Säuren oder Alkalien die Aldehyde. In dieser Weise wurden in einer Ausbeute von mindestens 80 Proc. der Theorie folgende Aldehyde erhalten: *Anisaldehyd*, $CH_3O . C_6H_4 . COH$, aus Anisol; *p-Aethoxybenzaldehyd*, $C_2H_5O . C_6H_4 . CHO$, vom Siedep. 248 bis 249°, aus Phenetol; *1,2,4-Methoxytoluylaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{C}H_3)(\overset{[2]}{C}H_3)(C\overset{[4]}{O}H)$, vom Siedep. 251°, aus o-Kresolmethyläther; *1,3,4-Methoxytoluylaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{C}H_3)(C\overset{[3]}{H}_3)(C\overset{[4]}{H}O)$, vom Siedep. 257°, aus m-Kresolmethyläther; *1,4,2-Methoxytoluylaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{C}H_3)(C\overset{[4]}{H}_3)(C\overset{[2]}{H}O)$, vom Siedep. 250°, aus p-Kresolmethyläther; *1,2,4-Aethoxytoluylaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{C_2}H_5)(C\overset{[2]}{H}_3)(C\overset{[4]}{H}O)$, vom Siedep. 258 bis 260°, aus o-Kresoläthyläther; *Chlormethoxybenzaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{C}H_3)(\overset{[2]}{Cl})(C\overset{[4]}{H}O)$, vom Schmelzp. 53°, aus o-Chloranisol; *Methylvanillin*, aus Brenzcatechindimethyläther; *1,3,4-Dimethoxybenzaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{C}H_3)(O\overset{[3]}{C}H_3)(C\overset{[4]}{H}O)$, vom Schmelzp. 71°, aus Resorcindimethyläther. *Min.*

L. Gattermann und W. Berchelmann. Synthese aromatischer Oxyaldehyde[1]). — Wie L. Gattermann[2]) gezeigt hat, kann man durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in glatter

[1]) Ber. 31, 1765—1769. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

Reaction zu Phenolätheraldehyden gelangen. Bei Anwendung dieser Reaction auf die freien Phenole erhält man, wie die Versuche der Verfasser zeigen, mit guten Ausbeuten Oxyaldehyde. Aus Phenol, Blausäure, Benzol, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff entsteht bei 40° *p-Oxybenzaldehyd* vom Schmelzp. 116°; die Bildung von Salicylaldehyd konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden. — Aus o-Kresol erhält man *o-Homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{H})(C\overset{[2]}{H}_3)(C\overset{[4]}{H}O)$, vom Schmelzp. 118°; Ausbeute 35 bis 40 Proc. der Theorie. — m-Kresol liefert bei der gleichen Behandlung *m-Homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{H})(C\overset{[3]}{H}_3)(C\overset{[4]}{H}O)$, vom Schmelzp. 110°; Ausbeute 45 bis 50 Proc. — Aus Thymol erhält man *p-Thymotinaldehyd*, $C_6H_2(O\overset{[1]}{H})(C\overset{[3]}{H}_3)(\overset{[6]}{C_3}H_7)(C\overset{[4]}{H}O)$, welcher aus viel heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 133° krystallisirt; Ausbeute fast quantitativ. — *m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{H})(O\overset{[3]}{C}H_3)(C\overset{[4]}{H}O)$, wird aus Resorcinmonomethyläther erhalten und krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 153°. — *1,4-Oxynaphtaldehyd*, $HO.C_{10}H_6.CHO$, entsteht aus α-Naphtol und krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 181°. — *Resorcylaldehyd*, $C_6H_3(O\overset{[1]}{H})(O\overset{[3]}{H})(C\overset{[4]}{H}O)$, entsteht aus Resorcin und krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135°. — *Orcylaldehyd*, $C_6H_2(O\overset{[1]}{H})(O\overset{[3]}{H})(C\overset{[4]}{H}O)(C\overset{[5]}{H}_3)$, aus Orcin, schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt, bei 179 bis 180°. — Aus Pyrogallol wurde von M. Köbner der Aldehyd, $C_6H_2(\overset{[1]}{O}H)(\overset{[2]}{O}H)(\overset{[3]}{O}H)(C\overset{[4]}{H}O)$, erhalten, welcher aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 157 bis 158° krystallisirt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde. [D. R.-P. Nr. 98706][1]. — Eine Mischung von Kohlenoxyd und Salzsäure verhält sich bei Gegenwart von Kupferchlorür bei der Friedel-Crafts-schen Reaction wie nascirendes Ameisensäurechlorid: $CO + HCl = HCO.Cl$. Man kann demnach aromatische Aldehyde erhalten, wenn man auf aromatische Kohlenwasserstoffe eine Mischung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei Gegenwart von Kupferchlorür und

[1]) Patentbl. 19, 641—642; vgl. auch Franz. Pat. Nr. 270334; Chemikerzeit. 22, 382.

Aluminiumchlorid einwirken läfst: $C_6H_6 + Cl.COH = HCl + C_6H_5.CHO$. Aus Toluol entsteht nach dieser Methode bei 60 bis 70° p-Methylbenzaldehyd vom Siedep. 204°. Ferner wurden aus o-, m- und p-Xylol und aus Mesitylen die entsprechenden Aldehyde dargestellt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde. [D. R.-P. Nr. 99568][1]. — Läfst man auf Kohlenwasserstoffe, Phenoläther u. s. w. Salzsäure und Blausäure bezw. Salze der letzteren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so entstehen Aldimide, aus welchen man durch Behandeln mit Säuren Aldehyde erhält. Vermuthlich entsteht hierbei intermediär aus Salzsäure und Blausäure ein Additionsproduct von der Formel: $Cl.CH:NH$. Aus Anisol entsteht nach den Gleichungen: $C_6H_5.OCH_3 + Cl.CH:NH = HCl + CH_3O.C_6H_4.CH:NH$, $CH_3O.C_6H_4.CH:NH + H_2O = NH_3 + CH_3O.C_6H_4.CHO$, Anisaldehyd vom Siedep. 248°. Toluol liefert p-Toluylaldehyd vom Siedep. 204°. *Min.*

Société chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier. St. Fons. Rhône. Darstellung aromatischer Aldehyde. [Franz. Pat. Nr. 276258][2]. — Die aromatischen Aldehyde werden nach diesem Verfahren durch directe Oxydation der Methylgruppen mit Braunstein in saurer Lösung erhalten. Um die weitere Oxydation zur Carboxylgruppe zu vermeiden, arbeitet man stets bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses des zu oxydirenden Productes. Zur Darstellung von Benzaldehyd versetzt man das auf 40° erwärmte Gemisch von 300 kg Toluol und 700 kg Schwefelsäure von 65 Proc. langsam mit 90 kg fein gepulvertem Mangansuperoxyd. In gleicher Weise erhält man aus den Xylolen, Nitro- und Chlortoluolen die entsprechenden Aldehyde. *Min.*

J. B. Cohen, Paris. Verbesserung in der Darstellung aromatischer Aldehyde. [Franz. Pat. Nr. 268902][3]. — Aromatische Aldehyde bilden sich durch Oxydation der entsprechenden Alkohole mittelst Stickstofftetroxyd. Man kann gasförmiges oder flüssiges Stickstofftetroxyd verwenden, oder auch in Chloroformlösung operiren. Die Oxydation vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dieser Methode lassen sich leicht Benzaldehyd, Chlorbenzaldehyde, Nitrobenzaldehyde, Oxybenzaldehyde u. s. w. erhalten. *Min.*

---

[1] Patentbl. **19**, 813; vgl. auch Franz. Pat. Nr. 270334; Chemikerzeit. **22**, 382 und 1099. — [2] Chemikerzeit. **22**, 929. — [3] Daselbst, S. 26; vgl. auch das Engl. Pat. Nr. 13214; Chemikerzeit. **22**, 978.

Marius Otto und Albert Verley in Courbevoie b. Paris. Verfahren zur Ueberführung der C_3H_5-Gruppe ($CH:CH.CH_3$ oder $CH_2.CH:CH_2$) aromatischer Kohlenstoffverbindungen in die Aldehydgruppe mittelst Ozon. [D. R.-P. Nr. 97620][1]. — Die Bildung des aromatischen Aldehyds erfolgt durch Oxydation des die Gruppe C_3H_5 enthaltenden Körpers mit Ozon in der Wärme und bei Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels. Beim Isoeugenol verläuft die Reaction nach der Gleichung: $(HO)(CH_3O)C_6H_3.CH:CH.CH_3 + 2O = (HO)(CH_3O)C_6H_3.CHO + CH_3.CHO$. Das Verfahren soll insbesondere zur Darstellung von Vanillin, Piperonal (Heliotropin) und Anisal aus Eugenol oder Isoeugenol, Safrol oder Isosafrol und Estragol oder Anethol dienen. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aromatischer Hydroxylaminderivate mit Aldehyden. [D. R.-P. Nr. 96564][2]. — Bei der Darstellung von p-Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduction von aromatischen Nitroverbindungen in concentrirter Schwefelsäure entstehen als Zwischenproducte Derivate des Phenylhydroxylamins, die man als Aldehydcondensationsproducte isolieren kann, wenn man die Reduction bei Gegenwart eines Aldehyds ausführt. *Min.*

E. Knoevenagel in Heidelberg. Verfahren zur Condensation aromatischer Aldehyde mit Malonsäure. [D. R.-P. Nr. 97735][3]. [II. Zusatz zum Patente Nr. 94132][4]. — Malonsäure condensirt sich mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von primären oder secundären Aminen oder von Ammoniak unter Bildung von ungesättigten Derivaten der Malonsäurereihe, welche sofort unter Kohlendioxydabspaltung in aromatische Säuren der Acrylsäurereihe übergehen. Aus Benzaldehyd erhält man nach dieser Methode Zimmtsäure, aus Salicylaldehyd durch intramolekulare Wasserabspaltung Cumarincarbonsäure. *Min.*

W. von Miller und J. Plöchl (in Gemeinschaft mit Br. Bruhn, L. Gerngrofs, P. Scheitz, R. Luppe, W. Lieber, J. Hamburger und W. Kollegorski). Ueber das Verhalten von substituirten Aminonitrilen gegen aromatische Aldehyde bei Gegenwart von Alkali [5]. — Trotz der Aehnlichkeit der Anilverbindungen mit den Aldehyden geht bei der Einwirkung von Cyankalium auf aromatische Anilverbindungen keine Benzoinreaction vor sich, sondern es entstehen unter vorhergehender Aufspaltung

[1] Patentbl. 19, 439. — [2] Daselbst, S. 288. — [3] Daselbst, S. 476. — [4] Vgl. JB. f. 1897, S. 2108. — [5] Ber. 31, 2699—2718.

der Reagentien substituirte Säureamide. Diese neue Darstellungsweise substituirter Säureamide ist allgemein gültig. *Benzyliden-Anilin* wird durch Kochen mit einer verdünnten alkoholischen Cyankaliumlösung vollkommen zersetzt. Die entstehenden Körper können bequemer hergestellt werden, wenn man molekulare Mengen Benzyliden-Anilin und Benzaldehyd in alkoholischer Cyankaliumlösung auf einander einwirken läfst. Es bilden sich die beiden stereoisomeren *Benzylidenverbindungen des Anilinophenylacetamids*, $C_6H_5CH(NH.C_6H_5).CO.N:CH.C_6H_5$ und eine Säure $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(OH)(COOH).N:CH.C_6H_5$. Die beiden stereoisomeren Körper schmelzen bei 249 resp. bei 208°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali können sie in einander übergeführt werden. Die Säure schmilzt bei 194°. Die gleichen Producte entstehen, wenn man das durch Zugabe von überschüssiger Blausäure zu Benzylidenanilin entstandene *Nitril der Phenylanilidoessigsäure* mit Benzaldehyd und Alkali kocht. Läfst man Cyankalium auf das Nitril der Phenylanilidoessigsäure und Benzaldehyd einwirken, so entsteht eine bei 259° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, $C_{22}H_{19}N_3O$, die das Nitril der Säure vom Schmelzp. 194° darstellt. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure werden beide Isomere wie die Säure zersetzt. Als Spaltungsproducte treten auf: Bittermandelöl, Ammoniak und *Phenylanilidoessigsäure*. Schmilzt man beide Isomere mit Phenylhydrazin, so bildet sich *Benzylidenphenylhydrazon*. — Bei der Einwirkung von Cyankalium auf molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Cuminol in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich eine Verbindung $C_{24}H_{24}N_2O$ vom Schmelzp. 226° und eine Säure $C_{25}H_{26}N_2O_3$ vom Schmelzp. 208°, zu deren Bildung man die intermediäre Entstehung eines Nitrils annehmen mufs, das dann durch Kalilauge wieder verseift wird. Vollzieht sich die Einwirkung von Cyankalium bei höherer Temperatur, so entsteht die Säure vom Schmelzp. 208°, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{25}H_{25}N_3O$, die zweifellos ein Nitril ist und bei 256° schmilzt, sowie ein bei 197 bis 198° schmelzender Körper. Bei der Condensation von *Phenylanilidoacetonitril* mit Cuminol in alkoholischer Lösung entsteht das Nitril vom Schmelzp. 256°, gemengt mit dem indifferenten Körper vom Schmelzp. 226°. Als drittes Product entsteht wieder der Körper vom Schmelzp. 198°. Er krystallisirt in schwach gelben, monoklinen Täfelchen. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{24}H_{24}N_2O$ zu und ist er mit dem bei 226° schmelzenden isomer. Der hoch schmelzende Körper wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit

Eisessig quantitativ in den niedrig schmelzenden verwandelt. Erhitzt man den niedrig schmelzenden Körper einige Zeit auf 200°, so entsteht der hoch schmelzende; dieser aber liefert, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, einen bei 294° schmelzenden Körper von complicirter Zusammensetzung. Die beiden isomeren Körper liefern beim Kochen mit Salzsäure als Spaltungsproducte: Cuminol, Ammoniak und Phenylanilidoessigsäure. Schmilzt man beide Isomere mit Phenylhydrazin, so bildet sich bei 127 bis 130° schmelzendes *Cuminhydrazon* in guter Ausbeute. Als Verfasser Cumylidenanilin und Benzaldehyd bei Gegenwart von Cyankalium auf einander einwirken liefsen, entstanden die gleichen Verbindungen wie mit Cuminol und Benzylidenanilin. — Aus *Cumylidenanilin* und Blausäure entsteht das *Cumenylanilidoacetonitril*, $C_{17}H_{18}N_2$, monokline Prismen vom Schmelzp. 86°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht aus ihm das Säureamid, $C_{17}H_{20}N_2O$, das bei 159° schmilzt. Die Nitroverbindung des Säureamids schmilzt bei 132°. Durch Kochen des Säureamids mit alkoholischem Kali entsteht die *Cumenylanilidoessigsäure*, $C_{17}H_{19}NO_2$. Die weifsen Nadeln schmelzen bei 158° unter lebhafter Zersetzung. — *Benzyliden-p-Anisidin*, $C_{17}H_{13}NO_3$, wird durch Zusammenschmelzen von p-Anisidin mit Benzaldehyd erhalten. Die fettglänzenden Blätter schmelzen bei 72°. Das Nitril, $C_{15}H_{14}N_2O$, durch Anlagerung von Blausäure erhalten, schmilzt bei 85°. Das Säureamid, $C_{15}H_{16}N_2O_2$, bildet plattenförmige Krystalle vom Schmelzp. 120°. Durch Kochen des Säureamids mit 20 proc. Salzsäure entsteht die *Phenyl-p-anisidoessigsäure*, die bei 184° unter Zersetzung schmilzt. Beim Kochen des *Benzyliden-p-Anisidins* mit wässeriger, alkoholischer Cyankaliumlösung zersetzt es sich nur langsam und liefert einen indifferenten Körper vom Schmelzp. 193° und eine Säure vom Schmelzp. 198°. Den gleichen indifferenten Körper, $C_{22}H_{20}N_2O_2$, erhält man bei der Condensation von *Benzylidenanisidin* mit Benzaldehyd und Cyankalium. Daneben entsteht in geringer Menge ein Körper vom Schmelzp. 222°. Dieser Körper, $C_{22}H_{20}N_2O_2$, ist mit dem Körper vom Schmelzp. 193° isomer. Er wird in reichlicher Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf molekulare Mengen *p-Anisidophenylacetonitril* und Benzaldehyd erhalten. — Bei der Condensation von *Anhydroformaldehyd-Anilin* mit Benzaldehyd und Cyankalium entsteht ein indifferenter Körper vom Schmelzp. 219° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_2O$ und eine Säure, die bei 239° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O_3$ besitzt. Die gleichen Producte bilden sich bei der Condensation von ***Anilido-***

acetonitril mit Benzaldehyd durch alkoholisches Kali. Daneben entsteht noch ein Körper vom Schmelzp. 168 bis 169°, der mit dem bei 193° schmelzenden Product isomer ist. Bei der Condensation des *Anilidoessigsäurenitrils* mit Benzaldehyd und Cyankalium bildet sich das Nitril, $C_{16}H_{15}N_2O$, der bei 239° schmelzenden Säure. Die isomeren Körper lassen sich leicht in einander überführen. Beim anhaltenden Kochen mit 20 proc. Salzsäure werden die indifferenten Körper wie die Säure gespalten. Als Zersetzungsproducte entstehen Bittermandelöl, Ammoniak und Anilidoessigsäure. — *Abkömmlinge des Anhydroformaldehyd-p-Toluidins.* Bei der Condensation von *Anhydroformaldehyd-p-Toluidin* mit Benzaldehyd durch Cyankalium bilden sich drei Körper: ein indifferenter Körper vom Schmelzp. 245° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O$, der beim Kochen mit Salzsäure als Spaltungsproducte Benzaldehyd, Salmiak und p-Toluidoessigsäure liefert, das Säureamid, $C_9H_{12}N_2O$, vom Schmelzp. 168° und eine Säure, $C_{17}H_{18}N_2O_3$, vom Schmelzp. 228°. Die Körper vom Schmelzp. 245° und 168° entstehen auch bei der Condensation des Nitrils der p-Toluidoessigsäure mit Benzaldehyd und bei der Einwirkung von Cyankalium auf ein Gemisch von *p-Toluidoessigsäure-Nitril* und Benzaldehyd. Das Nitril der p-Toluidoessigsäure bildet sich leicht durch Anlagerung von Blausäure an Anhydroformaldehyd-p-toluidin. Die monoklinen Krystalle schmelzen bei 61°. Bei der Verseifung des Nitrils nach Tiemann entsteht das Säureamid, $C_9H_{12}N_2O$, vom Schmelzp. 168°. Die Nitrosoverbindung des Säureamids, $C_9H_{11}N_3O_2$, schmilzt bei 158°. Bei der Verseifung des Amids mit 20 proc. Salzsäure entsteht die p-Toluidoessigsäure, $C_9H_{11}NO_2$. Die monoklinen Platten schmelzen bei 132°. — Bei der Condensation des *Aethylidenanilins* mit Benzaldehyd und Cyankalium entsteht ein indifferenter Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O$ und dem Schmelzp. 203°, sowie eine Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_3$ und dem Schmelzp. 220°. Die gleichen Producte entstehen durch Condensation des *Anilidopropionitrils* mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung. — *Benzylidenmethylamin* condensirt sich mit Bittermandelöl und Cyankalium und es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O$ und dem Schmelzp. 152°, der beim Kochen mit Salzsäure sich in Bittermandelöl, Ammoniak und *Phenylsarkosin* zersetzt, sowie eine Säure $C_{17}H_{18}N_2O_3$ vom Schmelzp. 179°. Beide Producte erhält man mit besserer Ausbeute durch directe Einwirkung des *Phenylmethylamidoacetonitrils* auf Bittermandelöl in alkoholisch-alkalischer wie cyankalischer Lösung. *Op.*

Arthur Michael. Ueber das Verhalten von Benzaldehyd gegen Phenol[1]). — Verfasser hat früher[2]) gezeigt, dafs die von v. Baeyer entdeckte Reaction von Aldehyden mit mehrwerthigen Phenolen durch Spuren einer Mineralsäure veranlafst ist, und dafs bei Anwendung von Acet- und Benzaldehyd sich gleichviel Moleküle von Aldehyd und Phenol condensiren. Nach Russanow giebt Benzaldehyd mit Phenol nur das Triphenylderivat. Verfasser wiederholte den Versuch von Russanow und erhielt statt eines schmierigen Products ein krystallinisches Triphenylmethanderivat neben einem Oele und einem in Nadeln vom Schmelzp. 142° krystallisirenden Körper. Bei Wiederholung seiner früheren Versuche konnte Verfasser nochmals constatiren, dafs aus Benzaldehyd und Phenol bei Gegenwart einer geringen Menge Säure kein Triphenylderivat entsteht. Die erste Phase der Aldehyd-Phenolreaction ist höchstwahrscheinlich die Bildung eines secundären Carbinols durch Aldolisirung. Der weitere Verlauf der Reaction hängt einerseits von der Natur des gebildeten secundären Carbinols und andererseits von der Anwesenheit eines Wasser entziehenden Mittels und der Natur des noch vorhandenen Phenols ab. Die Hydroxycarbinole aus Acet- und Benzaldehyd mit mehrwerthigen Phenolen condensiren sich sofort unter Wasserabspaltung, wodurch die äquimolekulare Reaction bedingt wird. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenol findet bei Anwendung von wenig Säure nur der Zerfall des Carbinols statt, bei gröfserem Verhältnifs von Säure entsteht Dihydroxytriphenylmethan. Beim β-Naphtol gelang es überhaupt nicht, eine Aldolisirung zu bewirken; bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Salzsäure wurde nur das Benzol-β-dinaphtyloxyd erhalten. Aus Formaldehyd und Phenol entsteht das Dihydroxydiphenylmethan. *Min.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Abscheidung von reinem p-Chlorbenzaldehyd aus Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd unter gleichzeitiger Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 98229][3]). — Wird das Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf etwa 85° erhitzt, so geht die o-Verbindung in eine wasserlösliche Sulfosäure über, während das p-Derivat unverändert bleibt. Das Sulfurirungsgemisch wird auf Eis gegossen und der ausgeschiedene p-Chlorbenzaldehyd durch Filtration, Extraction oder Wasserdampfdestillation

[1]) J. pr. Chem. [2] 57, 334—336. — [2]) Ber. 19, 388; JB. f. 1886, S. 1281 f. — [3]) Patentbl. 19, 517.

von der die o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure enthaltenden Mutterlauge getrennt. Der aus Alkohol umkrystallisirte p-Chlorbenzaldehyd schmilzt bei 47,5°. *Min.*

Emil Fischer und Georg Giebe. Acetalbildung bei orthosubstituirten aromatischen Aldehyden [1]). — Nach den Untersuchungen von V. Meyer wird die Veresterung aromatischer Säuren durch alkoholische Salzsäure sehr erschwert, wenn die beiden dem Carboxyl benachbarten Wasserstoffatome durch Alkyle, Chlor, Brom, Jod oder die Nitrogruppe substituirt sind. Verfasser haben die Verwandlung der Aldehyde in Acetale von demselben Gesichtspunkt aus untersucht, dabei aber andere Verhältnisse gefunden. o-Nitrobenzaldehyd, Dichlor-2,5-benzaldehyd und Nitro-2-dichlor-3,6-benzaldehyd werden leichter als Benzaldehyd in Acetal übergeführt. Die elektronegativen Substituenten üben also hier trotz der Orthostellung und trotz ihres hohen Molekulargewichtes eine beschleunigende Wirkung aus. — *Dichlor-2,5-benzdimethylacetal*, $C_6H_3Cl_2.CH(OCH_3)_2$, bildet sich in einer Ausbeute von 83 Proc. der Theorie, wenn man die Lösung des Dichlor-2,5-benzaldehyds in der vierfachen Menge 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Gelbliches Oel, Siedep. 257 bis 258° (F. i. D.) bei 750 mm Druck, spec. Gew. 1,274 bei 18°, erstarrt beim Abkühlen auf 0° und schmilzt dann bei 15°. — *Nitro-2-Dichlor-3,6-benzdimethylacetal*, $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH(OCH_3)_2$, krystallisirt aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzp. 62 bis 63° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. — *Nitro-2-dichlor-3,6-benzdiäthylacetal*, $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH(OC_2H_5)_2$, entsteht ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von 1 proc. äthylalkoholischer Salzsäure auf den Aldehyd und krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 98 bis 99°. — Auch Benzaldehyd wird bei Zimmertemperatur in erheblicher Menge acetalisirt. — *Trimethyl-2,4,6-Benzdimethylacetal*, $C_6H_2(CH_3)_3.CH(OCH_3)_2$, entsteht durch 48 stündiges Erhitzen des Aldehyds mit der fünffachen Menge 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure auf 100°. Es bildet ein farbloses Oel vom Siedep. 242 bis 243° (corr.) unter 741 mm Druck und erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether krystallinisch. — *Benzdimethylacetal*, $C_6H_5.CH(OCH_3)_2$, siedet bei 198 bis 199° (F. i. D.) unter einem Druck von 762 mm. — Auch Zimmtaldehyd wird bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Salzsäure acetalisirt. *Min.*

[1]) Ber. 31, 545—549.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Abscheidung von o- und p-Nitrobenzaldehyd in Form von Benzylidenverbindungen aus den wässerigen Lösungen der Salze von o- und p-Nitrobenzylidenanilinsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 97948][1]). — Die genannten Aldehyde können aus den wässerigen Lösungen der Salze von o- und p-Nitrobenzylidenanilinsulfosäuren durch Versetzen dieser Lösungen mit dem Salze eines primären aromatischen Amins in Form ihrer Benzylidenverbindungen quantitativ isolirt werden. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.SO_3Na + C_6H_5NH_2.HCl = NO_2.C_6H_4.CH:NC_6H_5 + NH_2.C_6H_4.SO_3H + NaCl$. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren werden dann die Benzylidenverbindungen in Aldehyd und Amin gespalten. *Min.*

Theodor Posner. Ueber die Condensation von Nitromethan mit substituirten aromatischen Aldehyden[2]). — Im Gegensatz zu den aliphatischen Aldehyden reagiren die aromatischen nur bei Gegenwart von Condensationsproducten mit Nitromethan. Von substituirten aromatischen Aldehyden gelang die Condensation nur bei o- und m-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink. Beim Erhitzen von *o-Nitrobenzaldehyd* mit Nitromethan und Chlorzink im Einschlufsrohr auf 160°, während acht bis neun Stunden, entsteht *ω-o-Dinitrostyrol*, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.NO_2$. Das Product, hellbraune Kryställchen vom Schmelzp. 107°, ist identisch mit dem von Priebs[3]) durch Nitrirung von Phenylnitroäthylen erhaltenen. Es gelang nicht, diesen Körper in das von Busch und Rast erhaltene Cinnolin überzuführen. Durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf Natriumnitromethan entsteht das *Di-o-nitrobenzylnitromethan*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2:CH.NO_2$, dunkelgelbe Krystalle vom Schmelzp. 140 bis 141,5°. *ω-m-Dinitrostyrol* bildet sich beim Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan und ist identisch mit dem von Friedländer und Lazarus[4]) aus m-Nitrozimmtsäure und Salpetersäure erhaltenen Product. Die bräunlichen Krystalle besitzen den Schmelzp. 122 bis 124°. Bei der Einwirkung von o-Amidobenzaldehyd auf Nitromethan in Gegenwart von Chlorzink reagirt der Benzaldehyd nur mit dem Chlorzink und es entsteht das *Anhydro-o-amidobenzaldehyd*, $C_6H_4\langle{}^{N}_{\ddot{C}H}$.

[1]) Patentbl. 19, 516; vgl. auch Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Paris, Franz. Pat. Nr. 273423; Chemikerzeit. 22, 625. — [2]) Ber. 31, 656—660. — [3]) JB. f. 1884, S. 588 ff. — [4]) JB. f. 1885, S. 1507 ff.

Die hellgelben Krystalle schmelzen bei 214° und ist der Körper wahrscheinlich mit dem von Friedländer und Henriques[1]) bei der Reduction von Nitrobenzaldehyd erhaltenen amorphen Product identisch. Kocht man die Verbindung mit Eisessig am Rückflufskühler, so entsteht ein weifses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 210°, das *Acetylanhydro-o-amidobenzaldehyd.* Die monomolekulare Formel beider Verbindungen wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung an dem Acetylderivat festgestellt, da die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{N}_{CH}$ wegen ihrer geringen Löslichkeit sich hierzu nicht eignet. *Op.*

The Clayton Aniline Compagny, Clayton-Manchester. Darstellung von p-Nitroorthosulfobenzaldehyd und Farbstoffen daraus. [Franz. Pat. Nr. 275967][2]). — Die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure liefert bei der Oxydation in wässeriger Lösung neben Dinitrodiphenyläthandisulfosäure Dinitrodiphenyläthylendisulfosäure, welche durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat in p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure übergeht. Aus letzterem Körper erhält man durch Condensation mit secundären und tertiären Aminen Leukobasen von grünen bis blaugrünen Farbstoffen, mit alkylirten m-Amidophenolen Dihydroxydiamidotriphenylmethan-o-sulfosäuren, welche bei Gegenwart starker Schwefelsäure in (alkylirte) Oxydiamidonitrotriphenylmethan-o-sulfosäuren übergehen. Der Farbstoff aus Nitrobenzaldehydsulfosäure und Aethylbenzylanilinsulfosäure färbt Wolle in alkaliechten, blaugrünen Tönen. Der mit Diäthyl-m-amidophenol erhaltene Farbstoff färbt Seide bläulich roth. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o- und p-Amidobenzylidenanilin, deren Homologen und deren Sulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 99542][3]). — Die o- und p-Nitrobenzylaniline gehen beim Erwärmen mit Schwefelalkalien (z. B. Schwefelnatrium) bei Gegenwart von freiem Schwefel in die entsprechenden Amidobenzylidenbasen über. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $2\,NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5 + Na_2S = Na_2SO_4 + 2\,NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. Bei Anwendung von Sulfosäuren der Nitrobenzylbasen erhält man die Amidobenzylidenanilinsulfosäuren der einfachsten Formel $NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.SO_3H$. Beim Erhitzen der Amidobenzylidenaniline mit verdünnten Mineralsäuren tritt Spaltung in Amidobenzaldehyd und Anilinbase ein. *Min.*

---

[1]) JB. f. 1882, S. 749 f. — [2]) Chemikerzeit. 22, 849. — [3]) Patentbl. 19, 795.

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Paris. Darstellung von Ortho- und Paraamidobenzylidenanilin, ihren Homologen und Sulfosäuren, sowie Ortho- und Paraamidobenzaldehyd. [Franz. Pat. Nr. 277774][1]. — Die Nitrobenzylaniline liefern beim Behandeln mit Schwefelnatrium Amidobenzylidenaniline nach der Gleichung: $2 NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_5 + Na_2S = Na_2SO_4 + 2 NH_2 . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$. Bei Anwendung der Sulfosäuren der Nitrobenzylaniline erhält man die entsprechenden Amidobenzylidenanilinsulfosäuren, $NH_2 . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . SO_3H$. Diese Amidobenzylidenverbindungen zerfallen beim Kochen mit einer wässerigen Natriumbisulfitlösung in Anilin (bezw. Anilinsulfosäure) und in den entsprechenden Amidoaldehyd. *Min.*

Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von m-Amidobenzaldehyd-o-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 99223][2]. — m-Amidobenzaldehyd-o-sulfosäure entsteht, wenn man m-Nitrobenzaldehyd in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Lösung mit neutralen Sulfiden behandelt; sie giebt ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Natriumsalz. Neben der m-Amidobenzaldehyd-o-sulfosäure bildet sich bei obiger Reaction kein durch Alkali fällbares Product. *Min.*

R. Walther und W. Bretschneider. Zur Kenntnifs des p-Amidobenzaldehyds. [II. Abhandlung][3]. — Nach den Untersuchungen der Verfasser entsteht bei der Nitrirung des p-Amidobenzylidenanilins nach dem im D. R.-P. Nr. 89244 beschriebenen Verfahren von Kalle u. Co. weder der Mononitroamidobenzaldehyd, noch dessen Anhydrid. Verfasser haben vielmehr einen *Dinitroamidobenzaldehyd*, $C_7H_5O_5N_3$, erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 168° schmilzt. Der Körper wurde nicht weiter untersucht. — *Darstellung von Oxybenzaldehyd aus p-Amidobenzaldehyd.* Man löst p-Amidobenzaldehyd in 20 facher Menge seines Gewichts kochenden Wassers, das mit 2 Mol. HCl versetzt worden ist und läfst in die heifse Lösung von salzsaurem p-Amidobenzaldehyd 1 Mol. Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, hinzufliefsen. Während der Operation läfst man von einigen Stückchen Marmor Kohlendioxyd entwickeln. Nach Beendigung der Reaction filtrirt man, versetzt dann das Filtrat mit Natriumbisulfit und engt es bis auf etwa ein Drittel seines Volumens ein. Beim Erkalten scheidet sich der *p-Oxybenzaldehyd*

[1] Chemikerzeit. 22, 1052. — [2] Patentbl. 19, 707. — [3] J. pr. Chem. [2] 57, 535—539. Erste Mittheilung J. pr. Chem. [2] 56, 97; JB. f. 1897, S. 2121 ff.

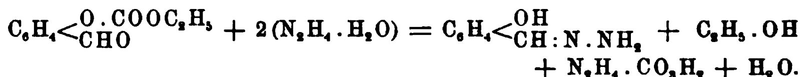
in seideartigen Krystallen vom Schmelzp. 115 bis 116° ab. Die Ausbeute war schwankend, hielt sich aber in annehmbaren Grenzen. Behandelt man das Chlorhydrat des p-Amidobenzaldehyds in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Salpetersäure, so bildet sich der *Mononitro-p-oxybenzaldehyd* (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 131 bis 133°; für den durch directe Nitrirung des p-Oxybenzaldehyds erhaltenen Nitro-p-Oxybenzaldehyd ist in der Literatur der Schmelzp. 139 bis 145° angegeben. Trotz dieser Differenzen ist die Identität dieser Körper nicht ausgeschlossen. Der Nitro-p-oxybenzaldehyd besitzt wahrscheinlich die Constitution $C_6H_3(\overset{[1]}{C}OH)(\overset{[3]}{N}O_2)(\overset{[4]}{O}H)$. *Min.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer p-Dimethylamidobenzaldehydsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 95829][1]). — Die neue Sulfosäure entsteht beim Erhitzen von p-Dimethylamidobenzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure auf etwa 170°, liefert ein in Wasser lösliches Calciumsalz und kann auch zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten verwendet werden. *Min.*

H. Cajar. Ueber o-Aldehydophenoxysäuren[2]). — *o-Aldehydophenylkohlensäureäthylester*, $CHO.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, bildet sich, wenn man zu der Suspension von normalem Salicylaldehyd-Natrium in Benzol durch einen Rückflufskühler unter Umschütteln Chlorkohlensäureäthylester in Portionen so rasch hinzugiebt, dafs die Flüssigkeit ins Sieden geräth, und dann das Gemisch weitere zehn Minuten kochen läfst. Zur Darstellung von normalem Salicylaldehydnatrium, $C_7H_5O_2Na$, läfst man zu einer Lösung von 9,4 g metallischem Natrium in der nöthigen Menge absoluten Alkohols 50 g Salicylaldehyd, gelöst in seinem etwa 30fachen Volumen absoluten Alkohols, langsam hinzutropfen; das Salz scheidet sich als hellgelbes Pulver aus, welches sich an feuchter Luft leicht schwärzt. Der o-Aldehydophenylkohlensäureäthylester bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, siedet unter 90 mm Druck bei 197°, ist mit den üblichen Lösungsmitteln, aufser mit Wasser, in jedem Verhältnifs mischbar, reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, giebt eine krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Natriumbisulfitverbindung, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tief rothbraun und verursacht auf Schleimhäuten heftiges Brennen. Der Ester ist zur freien o-Aldehydophenylkohlensäure nicht verseifbar; bei der Einwirkung von Alkali entsteht unter Kohlensäureentwickelung Salicylaldehyd. Das *Phenylhydrazon des Esters*, $C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$,

[1]) Patentbl. **19**, 105. — [2]) Ber. **31**, 2803—2811.

krystallisirt aus Benzol-Ligroin in sternförmig gruppirten, glänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 101 bis 102° und ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser in Wasser und Ligroin. — *Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureester-Semicarbazon*, $CO_2C_2H_5.O.C_6H_4.CH:N.NH.CO.N:CH.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, aus dem Ester und Semicarbazidchlorhydrat in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, krystallisirt aus Alkohol in feinen, hellgelben, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 111°, ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether. — Kocht man die mit 50 proc. wässeriger Lösung von Hydrazinhydrat versetzte concentrirte, alkoholische Lösung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters kurz auf, so fällt beim Erkalten das *Salicylhydrazon*, $HO.C_6H_4.CH:N.NH_2$, in glänzenden, farblosen, rhombischen Blättern vom Schmelzp. 96° aus. Das Hydrazon entsteht nach der Gleichung:



$$C_6H_4<^{O.COOC_2H_5}_{CHO} + 2(N_2H_4.H_2O) = C_6H_4<^{OH}_{CH:N.NH_2} + C_2H_5.OH + N_2H_4.CO_3H_2 + H_2O.$$

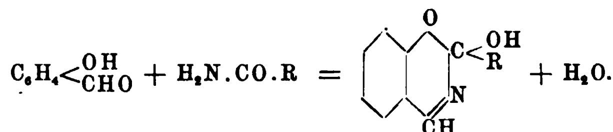
Es löst sich leicht in Aether, Benzol und heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroin; es ist in kalter, verdünnter Kalilauge mit orangegelber Farbe sehr leicht löslich; beim Uebergiefsen mit Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht es in das *Oxybenzalazin*, $HO.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OH$ (hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 213°), über. An feuchter Luft zersetzt sich das Hydrazon nur langsam zu Oxybenzalazin und Hydrazinhydrat; es läfst sich auch direct aus Salicylaldehyd darstellen, jedoch nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen. Das Salicylhydrazon reagirt mit Aldehyden und Ketonen; doch sind die entstehenden Verbindungen meist schwer zu isoliren. — *o-Oxybenzal-o-Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon*, $HO.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Salicylhydrazon auf o-Aldehydophenylkohlensäureester in alhoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, atlasglänzenden, feinen Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°. Löslich in verdünntem Alkali; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt Oxybenzalazin aus. — Das aus Salicylhydrazon und Acetessigester dargestellte Product bildet lange, feine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°. — *Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon*, $CO_2C_2H_5.O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, aus Hydrazinsulfat und dem Aldehydoester, bildet hellgelbe, zu Sternen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 109

bis 110°. — *Salicylaldoximkohlensäureester*, $HO.C_6H_4.CH:N.O.CO_2C_2H_5$, bildet sich beim Erwärmen von Salicylaldoxim und Chlorkohlensäureester in concentrirter alkoholischer Lösung und krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzp. 69,5°. — Die Einwirkung von Malonsäure auf den o-Aldehydophenylkohlensäureester führt zur Cumarincarbonsäure, $C_{10}H_6O_4$, vom Schmelzp. 187°. — *Derivate der o-Aldehydophenoxyessigsäure.* Diese Säure wurde durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Monochloressigsäure und der bimolekularen Menge Natronlauge vom spec. Gew. 1,2 erhalten. *o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylester*, $CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2CH_3$, entsteht durch Erwärmen der Säure mit 3 proc. äthylalkoholischer Salzsäure, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 55 bis 56° und liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung *Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylesterhydrazon*, $CO_2CH_3.CH_2.O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2CH_3$, welches aus Alkohol in kurzen, hellgelben Nädelchen vom Schmelzp. 159 bis 160° krystallisirt und in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. *Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäurehydrazon*, $CO_2H.CH_2.O C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$, entsteht aus der in wässerigem Alkali gelösten Aldehydosäure beim Aufkochen mit Hydrazinhydrat und nachfolgendem Ansäuern; es krystallisirt aus viel kochendem Wasser in gelben Nädelchen, schmilzt bei 222° unter Zersetzung, löst sich leicht in heifsem Alkohol und in verdünnter Sodalösung, schwer in Benzol. *o-Aldoximphenoxyessigsäureäthylester*, $CO_2C_2H_5.CH_2.O.C_6H_4.CH:NOH$, entsteht, wenn o-Aldehydophenoxyessigsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat in 80 proc. Alkohol gekocht wird; der Ester krystallisirt aus wenig Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 80° und läfst sich durch Kochen mit verdünnter Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung in die o-Aldoximphenoxyessigsäure überführen. *Min.*

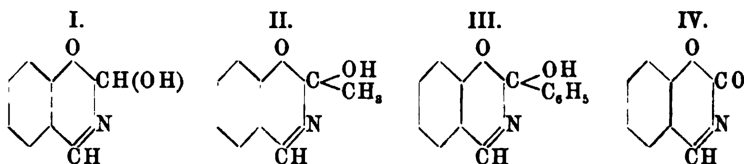
Franz Cebrian. Condensation von Salicylaldehyd mit Säureamiden [1]. — Verfasser versuchte Aldehyde mit Säureamiden zu condensiren. Unter Anwendung von entwässertem Natriumacetat gelingt diese Condensation sehr leicht, jedoch nur mit dem Salicylaldehyd. Die mit Acetamid, Formamid und Benzamid erhaltenen Condensationsproducte sind in Wasser unlösliche, amorphe Pulver, die auch in den meisten üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind; sie sind in kaltem, verdünntem Alkali schwer löslich und enthalten ein aromatisches Hydroxyl. Sie sind sehr beständig

[1] Ber. 31, 1592—1604.

gegen mäfsig concentrirte Mineralsäuren und Alkalien; erst durch Erhitzen im Rohr mit starkem Alkali auf 150° werden sie in Disalicylaldehyd, Ammoniak und Säuren zerlegt. Die Kalischmelze liefert Salicylsäure, Essigsäure und Ammoniak. Die Eigenschaften der Verbindungen erklären sich gut unter der Annahme, dafs die Condensation nach dem folgenden Schema verlaufen ist:



Verfasser bezeichnet das Product aus Salicylaldehyd und Formamid als *Oxycumarazin* (I.), das aus Acetamid und Benzamid als *Methyl-* bezw. *Phenyloxycumarazin* (II. und III.). Die Acetamid- wie die Formamidverbindung geben bei der Oxydation dasselbe Product, $C_8H_5O_2N$, von der Constitutionsformel IV, welches als *Cumarazon* bezeichnet wird:



Die Cumarazine sind schön gefärbte, gelbe Verbindungen. Reibt man sie mit concentrirter Schwefelsäure an, so färben sie sich schön roth, die Aether tief bordeauxroth, die Ester orangeroth. — *Methyloxycumarazin*, $C_9H_9O_2N$, aus Acetamid, Salicylaldehyd und entwässertem Natriumacetat bei 130 bis 140°, besitzt eine citronengelbe Farbe und zersetzt sich über 150° unter Bräunung; in den üblichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich, es löst sich in Alkali mit gelber Farbe und zeigt im auffallenden Licht eine schwach rothviolette Fluorescenz. Die mit Essigsäure neutralisirte alkalische Lösung giebt mit Metallsalzlösungen sehr unbeständige Niederschläge. Das Baryumsalz, $C_9H_8O_2N\text{ba} + H_2O$, ist ein gelber, gegen Licht und Luft unbeständiger Niederschlag. *Methylacetoxycumarazin*, $C_9H_8O_2N(COCH_3)$, bildet sich durch Kochen des Methyloxycumarazins mit Essigsäureanhydrid; weifses Pulver, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig; Schmelzp. 263 bis 264°. *Methylbenzoxycumarazin*, $C_{16}H_{13}O_3N$, vermittelst Benzoylchlorid und Kalilauge dargestellt, ist ein weifses, amorphes Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Aether; Schmelzp. 191° unter Zersetzung. *Methyläthoxycumarazin*,

$C_{11}H_{13}O_2N$, wird durch Kochen der alkalisch-alkoholischen Lösung des Methyloxycumarazins mit Aethyljodid dargestellt; gelblichweifses Product, löslich in Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, zersetzt sich bei 235 bis 240°, ohne zu schmelzen. *Methylbenzyloxycumarazin*, $C_{16}H_{15}O_2N$, vermittelst Benzylchlorid dargestellt, bildet ein grünlichweifses Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform und zersetzt sich bei 185°. *Nitromethyloxycumarazin*, $C_9H_8O_2N(NO_2)$, wird durch Eintragen des Methyloxycumarazins in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45° unter Kühlung erhalten; es ist ein schwach orangegelbes, amorphes Pulver, verharzt sehr leicht, löst sich in Alkohol, Eisessig, Alkali und Alkalicarbonaten und zersetzt sich bei 75°. *Nitromethylacetoxycumarazin*, $C_9H_7O_2N(COCH_3)(NO_2)$, ist ein graugelbes Pulver, löst sich in Alkohol, Eisessig und Chloroform und schmilzt bei 131° unter Zersetzung. Durch Oxydation des Methyloxycumarazins mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht das *Cumarazon*, $C_8H_5O_2N$, welches in Alkohol und Eisessig leicht löslich ist und sich bei etwa 70° zersetzt. Durch Alkalien und alkalische Erden wird das Cumarazon sehr leicht aufgespalten; mit Barythydrat entsteht das *Baryumsalz der o-Oxybenzylidencarbamidsäure*, $C_8H_5O_3NBa + 3H_2O$, welches am Licht sehr unbeständig ist. — Salicylaldehydäthyläther liefs sich mit Acetamid nicht condensiren. — *Oxycumarazin*, $C_8H_7O_2N$, aus Salicylaldehyd und Formamid dargestellt, ist ein gelbes, amorphes Pulver, löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, ist in Alkali löslich, in Alkalicarbonaten unlöslich und schmilzt bei 98°. *Acetoxycumarazin*, $C_{10}H_9O_3N$, gelblichweifses, amorphes Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Unlöslich in Alkali. Schmelzp. 203°. *Aethoxycumarazin*, $C_{10}H_{11}O_2N$, dargestellt durch Einwirkung von Aethyljodid und Alkali auf Oxycumarazin. Gelbliches Pulver, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Bei 210° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Die Oxydation des Oxycumarazins führt zu demselben Lacton, wie es bereits aus dem Methyloxycumarazin erhalten worden war. — *Phenyloxycumarazin*, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus Benzamid und Salicylaldehyd. Gelbes, amorphes Pulver, in allen Lösungsmitteln unlöslich; löslich in Alkali, unlöslich in Sodalösung. *Phenylacetoxycumarazin*, $C_{16}H_{13}O_3N$, schneeweifses, amorphes Pulver, leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkali. Schmelzp. 211 bis 212°. *Phenyläthoxycumarazin*, $C_{16}H_{15}O_2N$, gelblichweifses, amorphes Pulver, löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff. Bei 200° zersetzt sich der Aether, ohne zu schmelzen. *Min.*

J. Seidel. Ueber Jodsubstitutionsproducte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren. [Vorläufige Mittheilung][1]. — Verfasser untersuchte die Einwirkung von Jod auf Saligenin, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd und Cumarin in wässerig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Quecksilberoxyd (Methode von Weselsky). Aus Saligenin, $HO.C_6H_4.CH_2.OH$, erhält man ein Gemisch von *Monojodsaligenin* (Blättchen aus Wasser), vom Schmelzp. 138°, und *Dijodsaligenin* (Nadeln), vom Schmelzp. 106°; die Trennung der beiden Körper gelingt auf Grund ihrer verschiedenen Acidität mit warmer Sodalösung. Der Salicylaldehyd liefert *Dijodsalicylaldehyd* vom Schmelzp. 108° neben wenig Monoderivat, welches nicht ganz frei vom Dijodderivat erhalten werden konnte. Der Dijodsalicylaldehyd giebt ein Hydrazon (gelbe Körnchen aus Benzol), ein Phenylhydrazon (gelbe Nadeln aus Eisessig) vom Schmelzp. 167,5°, ein Oxim (weifse Nadeln aus Alkohol) vom Zersetzungsp. 210°; die Condensationsproducte mit Anilin und p-Toluidin bilden gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Alkohol) und schmelzen beide bei 147,5°. p-Oxybenzaldehyd liefert fast nur *Dijod-p-oxybenzaldehyd*, welches weifse Nadeln bildet, über 190° unter Zersetzung schmilzt und folgende Derivate giebt: Oxim, weifse Nadeln (aus Alkohol), vom Schmelzp. 210° unter Zersetzung; Phenylhydrazon, gelbe Nadeln (aus Eisessig), vom Schmelzp. 159°; Anilid, dunkelviolette Tafeln (aus Alkohol), vom Schmelzp. 166°; p-Toluidid, stahlblaue Blättchen (aus Alkohol), vom Schmelzp. 190°; p-Nitroanilid, rothes, krystallinisches Pulver (aus Benzol), vom Schmelzp. 210° unter Zersetzung. Anisaldehyd liefert beim Erhitzen mit Jod und Jodsäure unter Druck neben Jodanissäure *Monojodanisaldehyd*, welcher derbe Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108° bildet. Cumarin liefert nach der Methode von Weselsky kein Jodderivat; dagegen gelangt man zu einem solchen nach dem Körner'schen Verfahren (in alkalischer Lösung), sowie auch nach dem Kekulé'schen (Erhitzen mit Jod und Jodsäure unter Druck); ein einheitliches Product konnte aber nicht isolirt werden. *Min.*

J. Seidel. Jodirungsproducte aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren. [2. Mittheilung][2]. — Verfasser bemerkt zunächst, dafs die in der ersten Mittheilung[3] beschriebenen Condensationsproducte des Dijod-p-oxybenzaldehyds, mit Ausnahme des p-Nitranilids, bereits dargestellt waren[4]. Der *Monojodanisaldehyd* spaltet

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 57, 204—206. — [2]) Daselbst, S. 495—496. — [3]) Vgl. das vorstehende Referat. — [4]) Ber. 29, 2302 u. 2355; JB. f. 1896, S. 1389.

sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *Monojodanisalkohol* (weifse Nadeln vom Schmelzp. 84°) und *3-Jodanissäure*, vom Schmelzp. 234°. Das Phenylhydrazon des Jodanisaldehyds bildet kleine, warzige Kryställchen vom Schmelzp. 106,5 bis 107°; das Oxim krystallisirt in derben Prismen vom Schmelzp. 129 bis 130°; das Anil bildet weifse Blättchen vom Schmelzp. 107 bis 108°. Die 3-Jodanissäure geht beim Erhitzen auf 150 bis 160° in *2,4-Dijodanisol* (körnige Krystalle vom Schmelzp. 65,5 bis 66,5°) über. Der Methylester der Jodanissäure schmilzt bei 95°, der Aethylester etwas über 65°. Nach der Perkin'schen Synthese erhielt Verfasser aus den entsprechenden Jodderivaten des Salicylaldehyds das *Monojodcumarin* (weifse Nadeln) vom Schmelzp. 164 bis 165° und das Dijodcumarin (weifse Nadeln) vom Schmelzp. 192°. *Min.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Paris. Darstellung der Metaoxybenzaldehydorthosulfosäure. [Franz. Pat. Nr. 272726][1]). — Zur Darstellung der *Metaoxybenzaldehydorthosulfosäure* löst man 20,1 kg Metaamidobenzaldehydorthosulfosäure in etwa 500 Liter Wasser und 40 kg Schwefelsäure von 66° Bé., versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung mit 6,9 kg Natriumnitrit, gelöst in Wasser, erhitzt nach 12 stündigem Stehen zum Sieden, neutralisirt die Lösung mit Calciumcarbonat und filtrirt schliefslich vom Calciumsulfat ab. Um die Aldehydsulfosäure zu isolieren, dampft man die Lösung zur Trockne und nimmt mit 80 proc. Alkohol auf. *Min.*

W. Bräutigam. Ueber das Vorkommen von Vanillin im Korke[2]). — Kocht man Korkschnitzel mit verdünnter Schwefelsäure, zieht die Lösung mit Aether aus und destillirt den Aether ab, so erhält man einen intensiv nach Vanillin riechenden Rückstand. — Nach Mittheilung der Redaction der Pharm. Centr.-H. erhielt W. Büttner vor längerer Zeit einen nach Vanillin riechenden Körper durch längeres Stehenlassen von Korkschnitzeln mit Natronlauge und Versetzen der Lösung mit Schwefelsäure; der Körper krystallisirte aus Aether in Nadeln. *Min.*

W. Bräutigam. Ueber das Vorkommen von Vanillin im Korke[3]). — Es gelang dem Verfasser nicht, das beim Kochen von Kork mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Vanillin[4]) zu isoliren. Aus der schwefelsauren Lösung konnte Verfasser

[1]) Chemikerzeit. 22, 494. — [2]) Pharm. Centr.-H. 39, 685—686; Ref. Chem. Centr. 69, II, 858. — [3]) Pharm. Centr.-H. 39, 722—725; Ref. Chem. Centr. 69, II, 889. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat.

durch Extraction mit Aether nur monokline Krystalle von Quercit isoliren. Arbeitet man bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, so entsteht kein nach Vanillin riechender Körper. *Min.*

H. Thoms. Ueber die chemischen Bestandtheile des Korkes [1]. — Eine Notiz von W. Bräutigam über das Vorkommen von Vanillin im Korke [2] veranlafst Thoms, aus einer noch nicht vollendeten gröfseren Untersuchung über den Kork, welche E. Kennert ausführt, mitzutheilen, dafs auch dieser im Korke Vanillin nachgewiesen, und dafs er das *Cerin* rein dargestellt habe. Dasselbe entspricht in seiner Zusammensetzung den Formeln $C_{30}H_{50}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$. Seinem chemischen Verhalten nach gehört es zu den Phytosterinen. *Ld.*

Ch. Kügler. Zum Vorkommen von Vanillin und Cerin im Kork [3]. — Kügler erinnert anläfslich der Mittheilung, dafs Bräutigam das Vorkommen von *Vanillin* und *Cerin* im Korke neuerdings nachgewiesen hat, daran, dafs er schon im Jahre 1884 in seiner im Archiv der Pharmacie erschienenen Inauguraldissertation dieses Vorkommen eingehend erörtert hat. *Ld.*

Welmans. Zur Prüfung des Vanillins [4]. — Reines Vanillin schmilzt bei 83°; bei Gegenwart von Vanillinsäure beobachtet man einen niedrigeren Schmelzpunkt (78 bis 81°). Die Lösung des Vanillins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit α-Naphtol blauroth, mit β-Naphtol smaragdgrün. Zur volumetrischen Bestimmung wird 1 g Vanillin, in 25 ccm Alkohol gelöst (oder 10 g Vanillinzucker in 50 ccm Wasser gelöst), mit 25 ccm $^1/_2$-normalalkoholischer Kalilauge und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure titrirt. *Min.*

L. Bouveault. Darstellung von Phenolglyoxylsäuren durch Entmethylirung. Synthese von Vanillin [5]. — Da alkoholische Kalilauge bei 180 bis 190° auf Veratrol — im Gegensatz zu Anisol und Phenetol — unter Bildung von Guajacol einwirkt, untersucht Verfasser die Producte bei der Einwirkung auf Glyoxylsäuren. Erhitzt man rohe Anisolglyoxylsäure im Autoklaven mit 50 proc. wässeriger Kalilauge, so bildet sich *p-Oxyphenylglyoxylsäure*, $C_8H_6O_7$. Die wohl ausgebildeten Krystalle besitzen den Schmelzp. 172 bis 173°. — *Vanillin.* Die hierzu nöthige Vanilloylcarbonsäure erhielt Verfasser — wenn auch mit unveränderter

---

[1] Pharm. Centr.-H. 39, 699—700. — [2] Siehe die beiden vorausgehenden Referate. — [3] Pharm. Zeitg. 43, 770. — [4] Daselbst, S. 634; Ref. Chem. Centr. 69, II, 830. — [5] Bull. soc. chim. [3] 19, 75—77.

Veratroylcarbonsäure und Brenzcatechincarbonsäure vermischt — aus Veratroylcarbonsäure, wenn er letztere im Autoklaven mit alkoholischer Kalilauge auf 160 bis 170° erhitzte. Das Gemisch der drei Säuren, die direct auf Vanillin verarbeitet werden sollten, gab beim Erhitzen mit Anilin keine Resultate. Als jedoch das Gemenge mit Dimethylanilin gekocht und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, gelang es durch Ausäthern und Reinigen mit Bisulfit, Vanillin in guter Ausbeute darzustellen. *Op.*

Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co., Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Vanillin-p-phenetidin. [D. R.-P. Nr. 96 342][1]. — Das *Vanillin-p-phenetidin*, $(CH_3O)(OH)C_6H_3 . CH : N . C_6H_4 . OC_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von Vanillin und p-Phenetidin und wird aus Benzol-Petroläther in Form gelblicher, prismatischer Krystalle erhalten. Es riecht schwach nach Vanille, schmilzt bei 102° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether, ebenso in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Das Sulfat bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 149°. *Min.*

A. E. Menke und W. B. Bentley. Vorläufige Notiz über einige Derivate des Vanillins[2]. — Leitet man Chlor durch eine Lösung von Vanillin in Chloroform, so erhält man *Chlorvanillin* vom Schmelzp. 166°. Bei der Behandlung von Chlorvanillin mit Natriumamalgam entsteht *Chlorvanilloïn* vom Schmelzp. 255°, das beim Schmelzen mit Aetzkali Chlorprotocatechusäure zu bilden scheint. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Vanillin entstehen drei Producte: eine weifse stickstoffhaltige Substanz vom Schmelzp. 300°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich ist, eine gelbe Verbindung vom Schmelzp. 178 bis 179° und *Dinitroguajacol*. Die bei 178° schmelzende Verbindung ist entweder *Nitrovanillin* oder eine Additionsverbindung desselben mit Dinitroguajacol. Sie liefert mit Salpetersäure *Dinitroguajacol*, bei der Oxydation mit Permanganat *Nitrovanillinsäure* vom Schmelzp. 214°. — Leitet man Chlor durch eine alkoholische Lösung von Protocatechusäure, so entsteht nicht deren Chlorderivat, sondern *Tetrachlorbrenzcatechin* vom Schmelzp. 178°. *Op.*

M. Rogow. Ueber einige Condensationsproducte des Piperonals, Vanillins und Protocatechualdehyds[3]. — Durch Schütteln äquimolekularer Mengen von Piperonal, p-Amidophenol und 10proc.

---

[1]) Patentbl. 19, 226. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 316—317. — [3]) Ber. 31, 175—176.

Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das *Condensationsproduct* $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:N.C_6H_4.OH$, welches aus heifsem Alkohol in Form eines grauen, krystallinischen Pulvers vom Schmelzp. 208 bis 209° krystallisirt, in Aceton und Essigester leicht, in Aether und Ligroin schwer löslich ist. — *Condensationsproduct*, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:N.C_6H_4.OCH_3$, entsteht aus Piperonal und p-Anisidin, krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 121°, ist leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, ziemlich löslich in Benzol und Aether, und wird beim längeren Erhitzen mit Alkohol zersetzt. — Aus Vanillin und p-Amidophenol erhält man den *Körper* $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH:N.C_6H_4.OH$, welcher sich aus Alkohol auf Zusatz von Wasser als ein erdigbraunes, krystallinisches Pulver abscheidet, bei 203° schmilzt, in Aceton und Essigester leicht, in Chloroform und Aether schwer löslich, in Ligroin unlöslich ist. — Aus Vanillin und p-Anisidin entsteht der *Körper* $C_6H_3(OH)(OCH_3).CH:N.C_6H_4.OCH_3$, welcher aus heifsem Benzol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 137° krystallisirt, in Aceton, Essigester und Chloroform leicht, in Aether ziemlich löslich ist. — Das *Condensationsproduct*, $C_6H_3(OH)_2.CH:N.C_6H_4.OH$, aus Protocatechualdehyd und p-Amidophenol wird durch heifsen Alkohol zersetzt. — Aus Protocatechualdehyd und p-Anisidin entsteht der *Körper* $C_6H_3(OH)_2.CH:N.C_6H_4.OCH_3$, welcher goldgelbe Krystalle vom Schmelzp. 161 bis 162,5° bildet, in Aceton, Essigester und heifsem Chloroform leicht, in Aether ziemlich löslich ist und sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid braunroth färbt. ***Min.***

Ch. Moureu. Ueber den Glyoxalmonobrenzcatechualdehyd [1]). — Aus einer früheren Arbeit des Verfassers ergiebt sich, dafs der *Glyoxalmonobrenzcatechualdehyd*, $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}CH{-}CHO$, das erste Zwischenproduct bei der Hydrolyse des *Aethandibrenzcatechins* ist, und dieser Aldehyd mufs, wenn er selbst hydrolisirt ist, *o-Oxyphenyloxyessigsäure* bilden. Die Richtigkeit dieser Anschauung beweist Verfasser auf Grund der Arbeit von Hesse, der aus *1,2-Phenylendiäthyl-o-glyoxal* durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$, vom Schmelzp. 131°, erhalten hat. Nach den Eigenschaften, die diesem Körper nach Hesse zukommen, ist er identisch mit der *o-Oxyphenyloxyessigsäure*. Verfasser erblickt hierin die Bestätigung für die oben vorausgesetzte Hydrolyse des

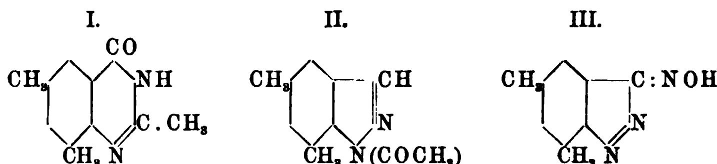
[1]) Compt. rend. 127, 324—325.

Aethandibrenzcatechins. Dem Körper kommt folgende Constitution zu: $C_6H_4<^{O}_{O}>CH-CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$. *Op.*

Eug. Bamberger und M. Weiler. Ueber die Reduction des o-Nitro-m, m-Dimethylphenylnitromethans [arom.-aliphat. Dinitromesitylens] [1]). — Das von Konowalow [2]) zuerst dargestellte o-Nitro-m, m-Dimethylphenylnitromethan, $C_6H_2(\overset{2}{N}O_2)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{5}{C}H_3).\overset{1}{C}H_2NO_2$, geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in das *m, m-Dimethyl-o-amidobenzaldoxim*, $C_6H_2(\overset{2}{N}H_2)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{5}{C}H_3).\overset{1}{C}H:NOH$, über. Dieses Oxim krystallisirt in weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171°, ist in Alkohol und Benzol in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich leicht, in siedendem Wasser mäfsig, in kaltem schwer löslich; in Aetzlaugen und Mineralsäuren ist es leicht, in Ammoniak, Soda oder Essigsäure nicht löslich; es giebt mit m-Nitrobenzaldehyd in salzsaurer Lösung ein Condensationsproduct (gelbe Nädelchen aus Alkohol) vom Schmelzp. 179 bis 180°. Das *Dibenzoylderivat*, $C_6H_5CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.CH:NO.COC_6H_5$, aus dem Oxim und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 142 bis 142,5°. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Oxim entsteht der *Dimethyl-o-amidobenzaldehyd*, $NH_2.C_6H_2(CH_3)_2.CHO$, welcher aus Petroläther in citronengelben Nädelchen vom Schmelzp. 48 bis 49° krystallisirt, in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer löslich ist und ammoniakalische, mit etwas Aetzkali versetzte Silberlöung unter Spiegelbildung reducirt. Mit Hydroxylamin giebt der Aldehyd das oben beschriebene Oxim vom Schmelzp. 170,5 bis 171°, mit Phenylhydrazin ein aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 142 bis 143° krystallisirendes Product. *o-Acetamidomesitylensäurenitril*, $CH_3.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2CN$, bildet sich durch Erhitzen des Dimethyl-o-amidobenzaldoxims mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Benzol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 196,5 bis 197,5°, ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser, heifsem Benzol und Aether schwer löslich. *Trimethylchinazolon*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (Formel I), entsteht durch Erwärmen des Acetamidomesitylensäurenitrils mit 10proc. Kalilauge auf dem Wasserbade, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 271,5 bis 272,5°, sublimirt in Nadeln, ist in Alkohol ziemlich

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 333—361. — [2]) Ber. 29, 2201; JB. f. 1896, S. 865.

leicht, in Benzol etwas schwer und in kaltem Wasser nur wenig löslich; in verdünnter Salzsäure oder Aetzlauge ist es sehr leicht löslich, in verdünnter Essigsäure oder in Soda unlöslich. Das Chloroplatinat krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 345° noch nicht. *Dimethylacetisindazol*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (Formel II), entsteht durch Einwirkung der Beckmann'schen Mischung auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim, krystallisirt aus Benzol in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 166,5 bis 168°, ist in kaltem Alkohol sehr leicht, in Wasser mäßsig löslich und giebt beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge eine krystallisirte, bei 191,5 bis 192,5° schmelzende Substanz von unbekannter Zusammensetzung. *Oxim des Dimethylindiazons*, $C_9H_9ON_3$ (Formel III)', bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim.



Es krystallisirt aus heifsem Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 181,5 bis 182,5 unter Zersetzung und verwandelt sich beim Kochen mit Mineralsäuren in ein Gemisch von Hydroxylamin, Dimethyl-o-amidobenzaldehyd (Oxim, Schmelzp. 170,5 bis 171°) und Dimethylsalicylaldehyd (Oxim, Schmelzp. 138,5 bis 139,5°). — Bei Anwendung von absolutem Alkohol erhält man bei der Reduction des o-Nitro-m,m-dimethylphenylnitromethans neben Dimethyl-o-amidobenzaldoxim vom Schmelzp. 170 bis 171° zwei alkaliunlösliche Basen vom Schmelzp. 133 bis 147,5° resp. 260°. Letztere ist nach der Formel $[C_6H_2(CH_3)_2(CH_4NO)]_x$ zusammengesetzt, krystallisirt in weifsen Blättchen und ist in Aceton, Chloroform, Essigäther und Alkohol fast unlöslich, in Nitrobenzol, Anilin und Phenol, besonders in der Hitze leicht, in siedendem Benzol sehr schwer löslich. — Bei der Oxydation des Mesitylens mit Chromylchlorid nach Etard erhält man nur geringe Mengen von Dimethylbenzaldehyd. Bessere Ausbeuten ergaben sich bei Ueberführung des Mesitylens in Mesitylbromid und nachfolgende Oxydation mittelst Chromat oder Bleinitrat. Durch Einwirkung von Kaliumnitrat und englischer Schwefelsäure auf Dimethylbenzaldehyd in der Kälte entsteht *Dimethyl-o-nitrobenzaldehyd*, $C_6H_2(\overset{2}{N}O_2)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{5}{C}H_3).\overset{1}{C}HO$ (weifse Nadeln aus Alkohol), vom Schmelzp. 102 bis 103°, welcher mit Aceton und verdünnter Lauge Tetramethyl-

indigo (dunkelblaue Nadeln aus Anilin), bei der Reduction den oben beschriebenen Dimethyl-o-amidobenzaldehyd vom Schmelzp. 48 bis 49° liefert. *Min.*

Emil Fischer und Erwin Hoffa. Ueber einige aromatische Acetale und Aldehyde[1]). — Die aromatischen Aldehyde, bei denen die Aldehydgruppe nicht unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist, lassen sich durch sehr verdünnte alkoholische Salzsäure[2]) ebenso leicht und vollständig wie die rein aliphatischen Verbindungen acetalisiren. — *Phenylacetaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5 . CH_2 . CH(OCH_3)_2$, entsteht beim Vermischen von Phenylacetaldehyd mit der vierfachen Gewichtsmenge Methylalkohol, welcher 1 Proc. Chlorwasserstoff enthält; es bildet ein Oel von aromatischem, wenig charakteristischem Geruch, siedet bei 219 bis 221° (corr.) unter 754 mm Druck, hat bei 18° das spec. Gew. 1,0042 und wird durch Kochen mit verdünnter, wässeriger Salzsäure rasch in den Aldehyd zurückverwandelt. — *Zimmtaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5 . CH:CH . CH(OCH_3)_2$, wird erhalten, wenn man Zimmtaldehyd mit der vierfachen Menge 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure vermischt und die Lösung sechs Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es ist ein farbloses Oel, dessen Geruch an denjenigen der Fruchtäther, aber nicht mehr an Zimmt erinnert; Siedep. 127 bis 129° unter 14 mm Druck; spec. Gew. 1,021 bei 17°. Durch Reduction des Zimmtaldehyddimethylacetals mit Natrium und Alkohol entsteht das Hydrozimmtacetal neben anderen Producten, welche die Fehling'sche Lösung stets reduciren. Da die völlige Reinigung durch fractionirte Destillation Schwierigkeiten macht, so empfiehlt es sich, das Acetal durch Kochen mit 3 proc. Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre in Aldehyd überzuführen und diesen durch die Natriumdisulfitverbindung zu reinigen. Der *Hydrozimmtaldehyd*, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHO$, siedet unter 13 mm Druck bei 104 bis 105° (corr.) und unter 744 mm bei 221 bis 224° (corr.). *Hydrozimmtaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH(OCH_3)_2$, wird rein erhalten, wenn man Hydrozimmtaldehyd mit der vierfachen Menge 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure vermischt; es bildet ein ebenfalls fruchtätherartig riechendes Oel vom Siedep. 114° (corr.) bei 15 mm und 240 bis 241° (corr.) unter 760 mm Druck. — *Phenpentenal*, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH:CH . CHO$, entsteht durch Condensation von Hydrozimmtaldehyd mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Natron-

---

[1]) Ber. 31, 1989—1998. — [2]) Ber. 30, 3053; 31, 545; vgl. JB. f. 1897, S. 1389.

lauge und wird durch die Natriumbisulfitverbindung gereinigt. Es destillirt unter 18 mm Druck bei 140 bis 141°, unter 13 mm Druck bei 138 bis 139° (corr.), zeigt die gewöhnlichen Reactionen der Aldehyde und verwandelt sich schon beim Stehen an der Luft in eine Säure, welche in Nadeln vom Schmelzp. 102,5° (corr.) krystallisirt und wahrscheinlich mit der Phenyl-$\alpha\beta$-pentensäure identisch ist. Phenpentenal giebt mit Phenylhydrazin ein Oel, welches bald erstarrt und aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 100° krystallisirt. Das *Oxim des Phenpentenals* scheidet sich aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Petroläther in farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 109° (corr.) aus. — *Phenylglycerinaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(OCH_3)_2$, entsteht durch Oxydation des Zimmtacetals mit der für $1^1/_2$ At. Sauerstoff berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei 0°; es wird aus der ätherischen Lösung durch Petrolätherzusatz in farblosen, glänzenden Blättchen oder bei langsamer Krystallisation in gröfseren, rhombenähnlichen Tafeln erhalten; es schmilzt bei 79 bis 80° (corr.) und destillirt bei gewöhnlichem Druck zum Theil unzersetzt; es löst sich leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Aether und reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Erwärmt man das Phenylglycerinacetal mit der vierfachen Menge $^1/_4$ proc. Salzsäure auf 50°, so enthält die Lösung eine Substanz, welche die Fehling'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirt, ein normales Phenylhydrazon und eine krystallisirte Verbindung mit Natriumbisulfit giebt. Verfasser halten diese Substanz für den *Phenylglycerinaldehyd*. Das *Phenylhydrazon*, $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH:N_2H.C_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in mikroskopischen Prismen und Nadeln, schmilzt gegen 170,5° und ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwerer löslich. Die *Natriumbisulfitverbindung*, $C_9H_{10}O_3.NaHSO_3$, des Phenylglycerinaldehyds bildet farblose, drusenförmig verwachsene Nädelchen und ist in warmem Wasser leicht löslich. Wird das Phenylglycerinacetal mit der vierfachen Menge 1 proc. Schwefelsäure zwei Stunden auf 50° erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten ein Oel aus, welches langsam erstarrt. Die Krystalle sind in Aether und kaltem Wasser schwer löslich, werden dagegen von Methyl- und Aethylalkohol leicht aufgenommen und durch Wasser in glänzenden Blättchen gefällt. Der Körper schmilzt unscharf bei 114 bis 125° und ist wahrscheinlich der Hauptmenge nach ein Polymeres des Phenylglycerinaldehyds; er

giebt mit Phenylhydrazin das obige Hydrazon und verwandelt sich beim Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure in das Dimethylacetal zurück. *Min.*

W. v. Miller und J. Pöchl. Ueber die Einwirkung von Zimmtaldehyd auf Phenyltoluidoacetonitril[1]). — Bei der Condensation von Aldehyden der Fettreihe mit Anilverbindungen in Gegenwart von Cyankalium läfst sich im Gegensatz zu den aromatischen Aldehyden nur ein substituirtes Säureamid mit einer zugehörigen Säure gewinnen. Um das Verhalten der ungesättigten Aldehyde zu studiren, kochten die Verfasser Zimmtaldehyd in alkoholischer Kalilauge mit *Phenyltoluidoacetonitril.* Das Zwischenproduct der Reaction entsteht in geringer Menge. Es schmilzt bei 175° unter lebhafter Zersetzung. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_2O$ und stellt das directe Anlagerungsproduct von 1 Mol. Zimmtaldehyd an Phenyltoluidoacetonitril dar. Als Hauptproduct entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{23}H_{19}N$ und dem Schmelzp. 181°. Der Körper stellt ein *Triphenylpyrrol* dar und ist aus dem Zwischenproduct durch Abspaltung von Blausäure und Wasser entstanden. *Op.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxynaphtaldehydsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 97934][2]). — Werden die Sulfosäuren des α- und β-Naphtols nach dem Reimer-schen Verfahren mit Natronlauge und Chloroform gekocht, so entstehen leicht und zum Theil in guter Ausbeute die entsprechenden Aldehydonaphtolsulfosäuren, welche mit aromatischen Mono- und Diaminen in schwach saurer Lösung gelb- bis blauroth gefärbte Benzylidenverbindungen, mit Phenylhydrazin gut krystallisirende Hydrazone und mit alkylirten aromatischen Aminen Leukobasen von grünen Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe liefern. Dargestellt wurden die entsprechenden Aldehyde aus der Nevile-Winther'schen α-Naphtolmonosulfosäure, Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure F, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure Cr und β_1-Naphtol-β_2, β_3, α_4-trisulfosäure. *Min.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxynaphtaldehydsulfosäuren und -carbonsäuren. [D. R.-P. Nr. 98466. Zusatz zum Patente Nr. 97934][3]). — Die weitere Untersuchung über das Verhalten der Oxysulfosäuren und Oxy-

[1]) Ber. 31, 2718—2720. — [2]) Patentbl. 19, 551. — [3]) Daselbst, S. 566; vgl. vorstehendes Referat; vgl. auch das Franz. Patent Nr. 269911; Chemikerzeit. 22, 324.

carbonsäuren der Naphtalinreihe gegenüber der Reimer'schen Reaction ergab, dafs je nach Wahl der Sulfosäure es gelingt, die Aldehydgruppe nicht nur in α-Ortho- und β-Ortho-, sondern auch in α-Parastellung zum Hydroxyl einzuführen. Die β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° und ebenso ihre β_3-Sulfosäure gehen in normaler Weise in die Aldehyde über, während die α_1-Oxy-β_1-naphtoësäure nur Spuren eines Aldehydes liefert. Dargestellt wurden die β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2-carbonsäure und die β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_3-sulfo-β_2-carbonsäure, ferner die α_1-Oxy-α_2-naphtaldehyd-β_1-sulfosäure, α_1-Oxy-β_1-naphtaldehyd-α_2, α_4-disulfosäure, α_1-Oxy-β_1-naphtaldehyd-α_2, β_4-disulfosäure und β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2, β_4-disulfosäure. *Min.*

Richard Fanto. Ueber o-Phenylbenzaldehyd [1]. — Zur Gewinnung des *o-Phenylbenzaldehyds*, $C_{13}H_{10}O$, wird die aus Fluorenon nach Graebe und Rateanu dargestellte o-Phenylbenzoësäure in das Kalksalz verwandelt, mit der fünffachen Gewichtsmenge Calciumformiat innig vermischt und das Ganze in einer ter Mer'schen Retorte der Destillation unterworfen. Bei der Darstellung des Fluorenons durch Oxydation von Fluoren mit Kaliumbichromat und reinem Eisessig nach den Angaben von Graebe und Rateanu entsteht eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Chromverbindung des Fluorenons. Man kann der Bildung dieser Metallverbindung vorbeugen und eine bessere Ausbeute an Fluorenon erhalten, wenn man dem Eisessig eine geringe Quantität (10 proc.) Schwefelsäure zusetzt. Der durch wiederholte fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigte *o-Phenylbenzaldehyd* stellt eine schwach gelbgrüne, geruchlose Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. in jedem Verhältnisse löst. Siedep. 184° unter 21 mm Druck. Wasser nimmt die Verbindung nur in Spuren auf. Bei der Oxydation des Aldehyds mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht in glatter Weise die o-Phenylbenzoësäure vom Schmelzp. 111°. Das *Oxim* des o-Phenylbenzaldehyds, $C_{12}H_9.CH:NOH$, krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 115° und ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das *Hydrazon*, $C_{12}H_9.CH:N.NH.C_6H_5$, krystallisirt aus Aether in fettig glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 118 bis 124° und ist sehr zersetzlich. Der Aldehyd ist eine ziemlich zersetzliche Substanz und wird durch Alkalien und Säuren leicht verharzt; es gelang nicht, das Bisulfit-Doppel-

---

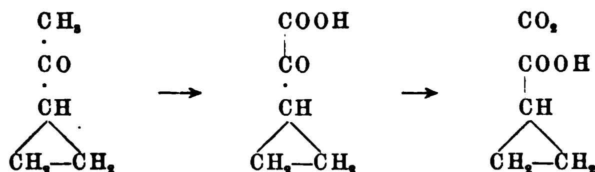
[1] Monatsh. Chem. **19**, 584—592.

salz des Aldehyds darzustellen. Bei der Reduction des Aldehyds mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhält man neben einem in Aether und Ligroin sehr leicht, in Alkohol schwerer löslichen *Körper*, $C_{26}H_{18}O$ (glasglänzende Krystalle), vom Schmelzp. 111° den *o-Phenylbenzylalkohol*, $C_{12}H_9.CH_2OH$, welcher zur Reinigung in das Acetat verwandelt wurde. Der durch Verseifung des Acetats mit Wasser bei 130° im Rohr regenerirte Alkohol bildet ein fast farbloses, in Wasser unlösliches Oel, welches sich in organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnisse löst und bei 181° unter 8 mm Druck siedet. Das *Acetat*, $C_{12}H_9.CH_2.O.COCH_3$, bildet ein dickliches, lichtgelb gefärbtes Oel, siedet unter 20 mm Druck bei 182° und mischt sich mit Alkohol, Aether und Ligroin.

Min.

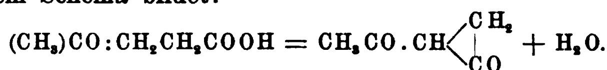
Ketone.

M. Loskowska u. E. Wagner. Zur Oxydation alicyklischer Verbindungen. Oxydation des Acetyltrimethylens[1]. — Schon vor drei Jahren hatte Wagner die Structurformel des Carons aufgestellt, die durch die neu erschienene Arbeit Baeyer's und Ipatieff's[2] bewiesen wird. Später wich Wagner von seiner Meinung ab, indem er der Ansicht Lipp's[3] beitrat und das von demselben aus dem Bromid des Acetopropylalkohols erhaltene Product als ein geschlossenes Oxyd betrachtete. Dasselbe ist aber nach dem obigen als *Acetyltrimethylen* aufzufassen. Es wurde durch Erhitzen eines Gemisches des Bromids mit gepulvertem Kali und Wasser am Rückflufskühler bis zum Verschwinden der Oelschicht und Destillation erhalten. Es siedet unter 753,5 mm Druck bei 113° und entspricht der Formel C_5H_8O. Dasselbe wurde durch Erhitzen mit Permanganat oxydirt. Es resultirte Kohlensäure, Trimethylcarbonsäure und eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Ketonsäure. Daraus erhellt die Structur des Acetyltrimethylens:



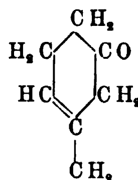
[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 259—269. — [2] Ber. 29, 2796; JB. f. 1896, S. 201. — [3] Ber. 22, 1207; JB. f. 1889, S. 1334 ff.

Bei der Oxydation wird somit die Methylgruppe angegriffen, während der Trimethylenring bestehen bleibt. — *Anmerkung E. Wagner's.* Auf Grund der obigen Reaction schliefst Verfasser, dafs der von Gustavson aus Pentaerythrit erhaltene Kohlenwasserstoff nicht Vinyltrimethylen sein kann, sondern ein Gemisch von *Methylentetramethylen* mit *Cyklopenten*, wie es seine Oxydationsproducte wahrscheinlich machen. — Zum Schlufs bemerkt Verfasser, dafs die obige Reaction der erste Fall eines sehr leichten Ueberganges einer aliphatischen Verbindung in eine der Polymethylenreihen sei. Analog fafst er das von Wolff [1]) aus Lävulinsäure erhaltene *inactive Angelicalacton* für ein cyklisches Diketon auf, das sich nach dem Schema bildet:



Diese Vermuthung soll geprüft werden. *Tit.*

A. Béhal. Ueber ein neues cyklisches Keton, das Methylcyklohexenon [2]). — Verfasser hat die Constitution eines der von ihm früher [3]) aus dem Holztheer isolirten Ketone festgestellt. Das Keton, dessen Siedepunkt bei 192° liegt, hat nach dem Analysenbefund und auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung die empirische Zusammensetzung $C_7H_{10}O$. Es verbindet sich nicht mit Natriumsulfit und giebt mit Jod und Alkali kein Jodoform. In Schwefelkohlenstofflösung liefert es mit Brom unter Bromwasserstoffentwickelung ein nach Campher riechendes Dibromproduct, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Phosphorpentachlorid reagirt mit dem Keton unter starker Wärmeentwickelung. Bei der Oxydation mit Permanganat wird das Product in Essigsäure und Lävulinsäure zersetzt. Auf Grund dieses Verhaltens giebt der Verfasser dem *Methylcyklohexenon* folgende Constitutionsformel:

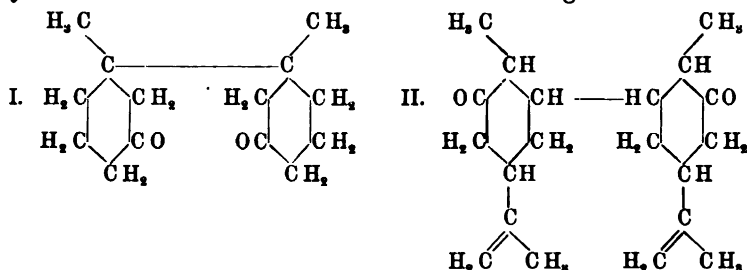


und ist es das dem Heptin des Perseïts entsprechende Keton, von dem es sich durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheidet. Während der letztere Körper — das Methylcyklohexen

[1]) Ann. Chem. 229, 249; 264, 229; JB. f. 1885, S. 1382; f. 1891, S. 1692 ff. — [2]) Compt. rend. 126, 46—49. — [3]) JB. f. 1897, S. 2184 ff.

— beim Behandeln mit Schwefelsäure schon in der Kälte sich zersetzt, indem sich schweflige Säure entwickelt und Methylcyklohexan entsteht, bleibt das Methylcyklohexenon selbst beim Erwärmen bis auf 150° unverändert. *Op.*

C. Harries und F. Kaiser. Ueber Reduction des Methylcyklohexenons [1]). — Bei der Reduction des Methylcyklohexenons mit 2,5 proc. Natriumamalgam in saurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam in Aether entsteht nach der Gleichung: $2\,C_7H_{10}O + 2\,H = C_{14}H_{22}O_2$ das *Diketodimethyldihexahydrophenol* (Formel I), welches aus Alkohol in derben, prismatischen Gebilden erhalten wird, bei 160 bis 161° schmilzt und ein *Hydrazon* vom Schmelzp. 210° (unscharf) liefert. — Durch die gleiche Behandlung wird das *Carvon* in sehr guter Ausbeute in ein dimolekulares, schön krystallisirendes Diketon von der Formel II umgewandelt:

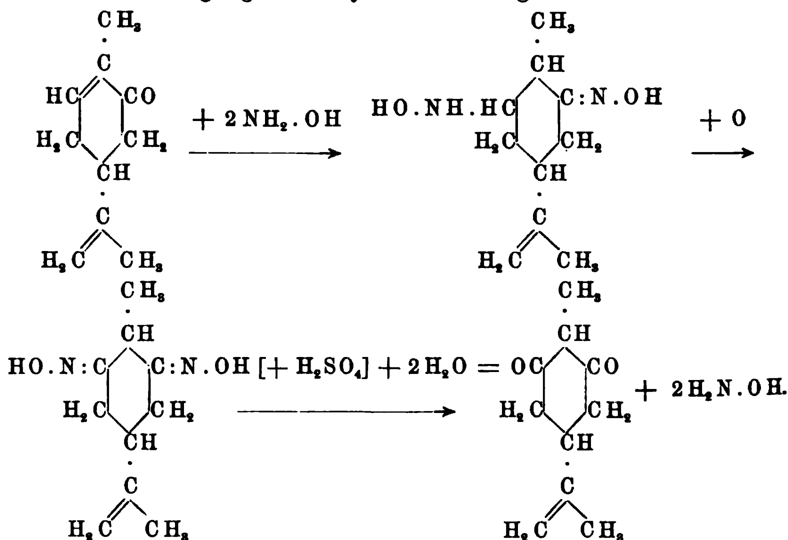


Dieses Diketon ist augenscheinlich mit dem von Wallach durch Reduction des Carvons mit Zinkstaub und Natronlauge erhaltenen Körper identisch. *Min.*

C. Harries. Ueber Oxydation des Oxaminocarvoxims [2]). — Das *Oxaminocarvoxim* entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. freiem Hydroxylamin auf 1 Mol. Carvon in methylalkoholischer Lösung. Es liefert ein Oxalat, welches, aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, gegen 122 bis 125° unter Zersetzung schmilzt. Die freie Base ist ein dicker, lichtgelber, in Wasser schwer löslicher Syrup, löst sich leicht in Säuren und Alkalien, reducirt Fehling'sche Lösung sehr stark in der Kälte und giebt ein krystallisirtes Pikrat, $C_{18}H_{18}O_2N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, vom Schmelzp. 150 bis 151°. Beim mässigen Kochen des Oxaminocarvoxims mit verdünnter Schwefelsäure wird eine Hydroxylamingruppe abgespalten und Carvoxim gebildet. Bei der Oxydation des Oxaminocarvoxims mit gelbem Quecksilberoxyd in kochender, wässeriger Lösung entsteht ein Gemisch mehrerer Substanzen, die man durch

[1]) Ber. 31, 1806—1807. — [2]) Daselbst, S. 1810—1812.

absoluten Alkohol trennen kann. Das Gemisch scheidet sich in weifsen Nadeln aus und schmilzt zwischen 160 und 170°. Aus diesem Gemisch erhält man einen in Alkohol schwer löslichen Körper vom Schmelzpunkt etwa 194° unter Zersetzung, welcher Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt. Das Hauptproduct der Oxydation ist eine in Alkohol leicht lösliche *Verbindung*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, welche in Pyramiden vom Schmelzp. 153 bis 155° krystallisirt und Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in einen in glänzenden Prismen krystallisirenden *Körper*, $C_{10}H_{14}O_2$, von sauren Eigenschaften über, welcher bei 193 bis 194° schmilzt. Verfasser erklärt den Vorgang der Oxydation in folgender Weise:



Das neue Product würde ein Derivat des Merling'schen Dihydroresorcins sein und als solches saure Eigenschaften besitzen.
Min.

Ferd. Tiemann. Ueber die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α- und β-Jonon [1]. — Bei der Invertirung von Pseudojonon mit concentrirter Schwefelsäure erhielt E. de Laire ein Jonon, welches zwar kaum anders als das gewöhnliche Jonon siedete, aus welchem aber das für Jonon äufserst charakteristische p-Bromphenylhydrazon nur schwierig zu erhalten war und welches mit Semicarbazid ein von dem bekannten Semicarbazon des Jonons verschiedenes Semi-

[1]) Ber. 31, 867—881; vgl. auch diesen JB., S. 1288 ff.

carbazon lieferte. Es konnte aus diesem mit Leichtigkeit regenerirt werden und ergab, von Neuem mit Semicarbazid behandelt, immer wieder ein und dasselbe Semicarbazon. Dem vom Semicarbazon des Jonons verschiedenen Semicarbazon entspricht also ein besonderes Keton. Dieses neue, zunächst als Isojonon bezeichnete Keton, $C_{13}H_{20}O$, besitzt, wie die Untersuchung des Verfassers zeigt, dieselbe chemische Structur wie Jonon, und unterscheidet sich davon nur durch einige abweichende Condensationsproducte mit substituirten Ammoniaken, durch den Siedepunkt und ein etwas gröfseres specifisches Gewicht. Das sogenannte Isojonon ist ein steter Begleiter des Jonons im Handelsjonon, da es immer neben Jonon bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Pseudojonon entsteht. Pseudojonon und Jonon unterscheiden sich auch im Geruch nur in der Nüance und nicht wesentlich. Die Verschiedenheiten von Jonon und Isojonon sind vielleicht in einer etwas abweichenden räumlichen Anordnung der Seitenkette, $CH:CH.CO.CH_3$ (fumaroide und maleïnoide Form), im Verhältnifs zum Jononring zu erklären. Beide Ketone lassen sich in einander umwandeln. Beide sind also nicht wahre Isomere, sondern nur Spielarten eines Ketons von ein und derselben Structur. Verfasser bezeichnet das Isojonon als *β-Jonon* und das vom β-Jonon befreite gewöhnliche Jonon als α-Jonon. — *β-Jonon* (Isojonon), $C_{13}H_{20}O$. Zur Darstellung läfst man in drei bis vier Theile gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure sehr langsam einen Theil Pseudojonon oder Jonon fliefsen und die Temperatur des Gemisches schliefslich auf 30° steigen; man giefst in Wasser, extrahirt mit Aether, wäscht den Aetherauszug mit Soda oder Kalilauge und destillirt den an β-Jonon reichen Rückstand erst im starken Dampfstrome, dann im Vacuum, wobei man die unter 18 mm Druck zwischen 135 und 145° übergehenden Antheile auffängt. Zur Abtrennung des α-Jonons wird diese Fraction in Alkohol gelöst und eine mit Natriumacetat versetzte wässerige Lösung von Semicarbazidchlorhydrat zugesetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Semicarbazon des β-Jonons, das des α-Jonons ist leichter löslich und schwieriger krystallisirbar. Das reine, aus dem Semicarbazon durch Zersetzen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene β-Jonon destillirt unter 18 mm Druck um 140°, unter 14,5 mm Druck bei 134,5 bis 135,5° und unter 10 mm Druck bei 127 bis 128,5°; spec. Gew. 0,946 bei 17°; $n_D = 1,521$; Molekularrefraction: berechnet 59,24, gefunden 61,70. Das *Semicarbazon des β-Jonons*, $C_{14}H_{23}ON_3$, krystallisirt aus warmem Alkohol in grofsen, flachen Nadeln oder

Blättchen vom Schmelzp. 148 bis 149°, und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und warmem Alkohol, unlöslich in Wasser oder Ligroin. Das *p-Bromphenylhydrazon des β-Jonons*, $C_{19}H_{25}N_2Br$, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich als das α-Jononderivat, krystallisirt aus Ligroin in grofsen, rechteckigen Tafeln und schmilzt bei 115 bis 116°. Das *Oxim des β-Jonons*, $C_{13}H_{21}ON$, bildet ein Oel und liefert beim Erhitzen mit Monochloressigsäure und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung die *β-Jononoximessigsäure*, $C_{13}H_{20}:N.O.CH_2.CO_2H$, welche aus Ligroin vom Siedep. 65 bis 75° in grofsen Blättchen vom Schmelzp. 103° krystallisirt. Das *Hydrazon des β-Jonons*, $C_{13}H_{20}:N.N:C_{13}H_{20}$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in kurzen, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 104 bis 105°. Der directe Abbau des β-Jonons mit Kaliumpermanganat vollzieht sich genau ebenso, wie der des gewöhnlichen Jonons [1]) und verläuft noch etwas glatter als bei diesem. Man erhält aus β-Jonon: Oxyjononlacton, Geronsäure, as-β-Dimethyladipinsäure, as-α-Dimethylglutarsäure und as-Dimethylbernsteinsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert β-Jonon den bekannten Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$. — *α-Jonon.* Das gewöhnliche Jonon enthält immer die als β-Jonon bezeichnete Spielart des Jonons fertig gebildet. Zur Abtrennung des β-Jonons wird das Gemisch der Semicarbazone des α- und β-Ketons methodisch mit Alkohol behandelt, so lange daraus noch Krystalle von β-Jononsemicarbazon zu erhalten sind. In den Mutterlaugen von diesen Krystallen ist α-Jononsemicarbazon enthalten. Zur Reinigung wird das aus dem Semicarbazon regenerirte α-Jonon in das krystallisirte Oxim verwandelt, welches durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten wird. Das reine α-Jonon zeigt die folgenden Eigenschaften: Siedep. 123 bis 124° unter 11 mm Druck, 134 bis 136° unter 17 mm Druck; spec. Gew. 0,932 bei 20°; $n_D = 1,498$; Molekularrefraction: berechnet 59,24, gefunden 60,38. *α-Jononoxim*, $C_{13}H_{20}:NOH$, krystallisirt aus Ligroin unter Anwendung einer starken Kältemischung (— 10 bis — 20°), schmilzt bei 89 bis 90°. *α-Jononsemicarbazon*, $C_{14}H_{23}ON_3$, läfst sich aus Benzol unter Zusatz von Ligroin oder auch aus warmem Ligroin allein umkrystallisiren und schmilzt bei 107 bis 108°. *α-Jonon-p-bromphenylhydrazon*, $C_{19}H_{25}N_2Br$, ist in Eisessig schwerer löslich als das p-Bromphenylhydrazon des β-Jonons, läfst sich aus Eisessig, Methyl- oder Aethylalkohol umkrystallisiren und schmilzt bei 142 bis 143°. *α-Jononoximessig-*

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1288; Ber. 31, 808.

säure, $C_{15}H_{23}O_3N$, aus dem Oxim, Chloressigsäure und Kaliumhydroxyd dargestellt, krystallisirt aus Ligroin und schmilzt bei 98 bis 99°. *α-Jononhydrazon*, $C_{13}H_{20}:N.N:C_{13}H_{20}$, schmilzt bei 99°. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wird α-Jonon in β-Jonon umgewandelt. Umgekehrt, aber ungleich schwieriger und unter starker Verharzung und Bildung erheblicher Mengen von Nebenproducten, läfst sich das β-Jonon durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge in α-Jonon zurückverwandeln.

Min.

Ferd. Tiemann. Ueber die Semicarbazone des α-Jonons [1]). — Zum Nachweis der Aldehyde und Ketone sind die Semicarbazone nicht immer geeignet, weil ein und derselbe Aldehyd, bezw. ein und dasselbe Keton oft mehrere isomere, verschieden krystallisirende und verschieden schmelzende Semicarbazone liefert. Aus den Semicarbazonen des Pseudojonons kann man leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren die bei 140 bis 142° schmelzende Modification erhalten. Bei der Einwirkung von Säuren auf Pseudojonon entstehen neben einander die beiden Spielarten des Jonons, α- und β-Jonon. Das β-Jonon giebt ein sehr charakteristisches, bei 148° schmelzendes Semicarbazon, welches vor den Semicarbazonen des α-Jonons durch leichtere Krystallisirbarkeit und geringere Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist. Man kann sich dieser Verbindung bedienen, um das β-Jonon vom α-Jonon zu trennen, bezw. um β-Jonon im gewöhnlichen Jonon nachzuweisen; nur ist es nöthig, vorher das in dem Gemenge immer vorhandene, unveränderte Pseudojonon durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zu zerstören. Das durch das bei 88 bis 89° schmelzende Oxim gereinigte α-Jonon giebt ein Semicarbazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Ligroin oder aus Benzol und Ligroin zunächst bei 107 bis 108° schmilzt. Nach dem Umkrystallisiren aus etwa 60 proc. Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 137 bis 138°. Beide Semicarbazone liefern bei der Zerlegung mit alkoholischer Schwefelsäure dasselbe α-Jonon zurück. Die bei 137 bis 138° schmelzende Modification des α-Jononsemicarbazons ist die stabilste und am leichtesten zu isolirende und kann zur Charakterisirung des α-Jonons dienen, wenn dies genügend rein ist. Bei dem Umkrystallisiren von Gemischen der Jononsemicarbazone findet wahrscheinlich nicht nur die Abtrennung, sondern auch die Umlagerung niedrig schmelzender Modificationen des α- und β-Jonons in höher

[1]) Ber. 31, 1736—1739.

schmelzende, stabilere Modificationen statt; der Uebergang von Semicarbazonen des α-Jonons in solche des β-Jonons ist aber unter diesen Bedingungen niemals beobachtet worden. *Min.*

Ferd. Tiemann. Ueber Jonon aus Lemongrasöl [1]. — Citral, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.COH$, ist in gröfserer Menge bislang nur im Citronenöl (zu 7 bis 8 Proc.) und im Lemongrasöl (zu 80 bis 85 Proc.) aufgefunden worden. Lemongrasöl bildet daher das alleinige Ausgangsmaterial für die fabrikatorische Darstellung des Citrals: die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles stellen das technische Citral dar. Im Lemongrasöl sind aufser Citral noch optisch active Terpene enthalten; ferner sind darin auch Geraniol, Ester des Geraniols und Methylheptenon, der gewöhnliche Begleiter der natürlich vorkommenden Verbindungen aus der Citralgruppe, aufgefunden worden. Aus den Versuchen des Verfassers (vgl. die Beschreibung im Original) ergiebt sich, dafs Citral der einzige wesentliche, aldehydische Bestandtheil des Lemongrasöles ist. Die technische Darstellung des Citrals aus Lemongrasöl geschieht entweder durch Aussieden des Citrals oder durch Abscheiden dieses Aldehyds aus seiner aus Lemongrasöl bereiteten krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit. — Durch alkalische Condensation von Citral mit Aceton entsteht bekanntlich Pseudojonon, $C_{13}H_{20}O$, welches unter der Einwirkung von Säuren in das isomere Jonon übergeht. J. Ziegler [2] benutzt die nämlichen Processe, zuerst die alkalische Condensation mit Aceton und sodann die Behandlung des Productes mit Säuren, um aus dem citralreichen Lemongrasöl das sogenannte Pseudoveilchenöl und das sogenannte „*Veilchenöl künstlich*“ zu gewinnen. Er stellt gleichwohl die Behauptung auf, dafs „*Pseudoveilchenöl*“ und „Veilchenöl künstlich“ einerseits vom Pseudojonon und Jonon andererseits verschieden seien. Er stützt sich dabei auf die Hypothese, dafs Pseudoveilchenöl einem höher als Citral siedenden, davon verschiedenen, aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles entstamme. Diese Hypothese ist falsch, denn in Lemongrasöl finden sich aufser Citral andere Aldehyde in einer bei der alkalischen Condensation mit Aceton in Betracht kommenden Menge überhaupt nicht vor. Auch die Behauptung von J. Ziegler, dafs Pseudoveilchenöl vom Pseudojonon verschieden sei und dafs das sogenannte „Veilchenöl künstlich“ kein Jonon enthalte [3], ist

---

[1]) Ber. 31, 2313—2329. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 493; Bull. soc. chim. [3] 19, 621. — [3]) Vgl. Engl. Pat. Nr. 26350, Franz. Pat. Nr. 260319 und Amer. Pat. Nr. 601193 der Firma Fr. Fritzsche u. Co.; diesen JB., S. 1300.

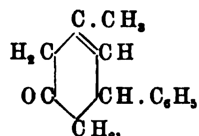
unrichtig. Wie schon O. Döbner[1]) nachgewiesen hat und Verfasser durch Versuche bestätigt, bewirkt die alkalische Chlorkalklösung nicht als solche die Condensation von Citral und Aceton zu Pseudojonon, sondern wird, bevor diese Reaction eintritt, in bekannter Weise von Aceton und dem gleichzeitig anwesenden Alkohol unter Bildung von Chloroform, Calciumchlorid und Calciumhydroxyd zerlegt. Als condensirende Agentien für die Darstellung von Pseudojonon aus Citral und Aceton sind nun in dem D. R.-P. Nr. 73089 in erster Linie Erdalkalimetallhydroxyde empfohlen worden. Auch die von Ziegler angegebenen Eigenschaften des Veilchenöles und des „Veilchenöles künstlich" bieten keine Anhaltspunkte für die von diesem Autor gemachte Annahme einer wesentlichen Verschiedenheit zwischen Pseudoveilchenöl und Pseudojonon, sowie zwischen „Veilchenöl künstlich" und Jonon, sondern zeigen vielmehr als wesentlichen Bestandtheil des Pseudoveilchenöles Pseudojonon und als wesentlichen Bestandtheil des „Veilchenöles künstlich" Jonon an. Um jeden Zweifel über diesen Sachverhalt zu beseitigen, hat Verfasser genau nach den Angaben der citirten Patente von Fr. Fritzsche u. Co. durch directe alkalische Condensation von Aceton mit dem im Lemongrasöl sich vorfindenden Citral unter Anwendung von Chlorkalklösung als alkalisches Condensationsmittel und unter Zusatz von Kobaltnitrat gröfsere Mengen des sogenannten Pseudoveilchenöles darstellen und dieses, wie vorgeschrieben, durch Kochen mit einer wässerigen Lösung von saurem, schwefelsaurem Natrium in das sogenannte „Veilchenöl künstlich" umwandeln lassen. In den erwähnten Patenten von Fr. Fritzsche u. Co. ist als ein Ersatzmittel der Chlorkalklösung das alkalische Agens, Baryumsuperoxydhydrat, angeführt und sind als Ersatzmittel für saures schwefelsaures Natrium zur sauren Invertirung des Pseudoveilchenöles arsenige Säure und das bei dem Erwärmen mit organischen Substanzen unter Bildung von Salzsäure zerfallende Ferrichlorid, Fe_2Cl_6, angegeben. Auch die Wirkung dieser Agentien ist experimentell vom Verfasser geprüft worden. Dabei hat sich herausgestellt, dafs Pseudoveilchenöl im Wesentlichen aus Pseudojonon und „Veilchenöl künstlich" im Wesentlichen aus Jonon besteht. J. Ziegler erzeugt also aus denselben Ausgangsmaterialien, Citral und Aceton, mittelst der gleichen chemischen Processe zuerst alkalische Condensation und sodann saure Invertirung, die nämlichen Producte, Pseudojonon und Jonon,

[1]) Dieser JB., S. 1260.

wie es in dem durch das D. R.-P. Nr. 73089 und die bezügliche Abhandlung über das Veilchenaroma [1]) zuerst bekannt gewordenen Verfahren geschieht. *Min.*

E. de Laire in Paris. Jononderivat. [Amer. Pat. Nr. 600429] [2]). — Wird Jonon oder Pseudojonon mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man ein Isomeres des Jonons, welches bei etwa 140° siedet, ein specifisches Gewicht von 0,946 bei 17° und einen Geruch nach Veilchen besitzt. *Min.*

E. Knoevenagel und J. Goldsmith. Ueber stereoisomere Oxime und Semicarbazone in der hydroaromatischen Reihe [3]). — Das Methylphenylcyklohexenon,



liefert verschieden schmelzende Oxime. Verfasser untersuchten, ob in diesen Körpern Oxime isomerer Ketone vorliegen, oder ob die Isomerie auf den Stickstoff im Sinne der Theorie von Hantzsch und Werner zurückzuführen sei. Das Resultat der Untersuchung war, dafs Stereoisomerie vorliegt. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexenon-5* unter verschiedenen Bedingungen erhält man stets Gemenge der zwei isomeren Oxime. Die Trennung der Oximgemische gründet sich auf die Beobachtung, dafs das α-Oxim (Schmelzp. 115°) in Alkohol, Ligroin und Aether bedeutend löslicher ist, als das β-Oxim (Schmelzp. 151°). Am besten wird die Trennung bewirkt durch Ligroin, welchem absoluter Alkohol (5 bis 10 Proc.) beigemischt ist. Das Oxim wird mit so viel der Ligroin-Alkoholmischung in der Siedehitze behandelt, dafs ungefähr die Hälfte in Lösung geht. Der Rückstand wird wiederholt mit reinem Ligroin extrahirt, bis er schliefslich bei 151° schmilzt. Das *α-Oxim* wird am besten durch anderthalbstündiges Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin in 10proc., wässerig alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Zur Darstellung des *β-Oxims* läfst man auf das Keton freies Hydroxylamin in Gegenwart von Alkohol einwirken. Das β-Oxim krystallisirt aus Eisessig in quadratischen Krystallen (1:0,6706). Das α-Oxim wird durch Lösen in warmem Eisessig und Verdunsten des Lösungsmittels bei nicht

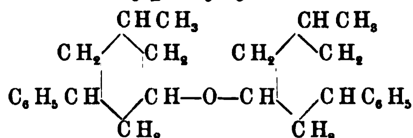
[1]) Ber. 26, 2675; JB. f. 1893, S. 1441. — [2]) Chemikerzeit. 22, 260. — [3]) Ber. 31, 2465—2474.

zu hohen Temperaturen in das β-Oxim umgelagert. Durch Sublimation findet Umlagerung des β-Oxims in α-Oxim statt. Aus beiden Oximen wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure dasselbe Keton regenerirt. Beide Oxime geben bei der Reduction mit Natrium und Alkohol dasselbe Amin, von welchem fraglich bleibt, ob es das Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyklohexan oder -hexen ist. Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 165°, bildet eine schwer bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und liefert ein Chlorhydrat vom Schmelzp. 235° und ein Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 75° werden die Oxime nicht verändert. Beim Erhitzen der Oxime mit Phosphorsäureanhydrid tritt eine stürmische Reaction von nicht glattem Verlauf ein. Man erhält dabei harzige Producte, aber nur das aus dem β-Oxim dargestellte Product lieferte unter Ammoniakentwickelung eine Säure vom unscharfen Schmelzp. 110 bis 125°. — Das Methyl-1-phenyl-3-cyklohexenon-5 liefert auch zwei stereoisomere *Semicarbazone*, $C_{14}H_{17}O_3N$, vom Schmelzp. 199 bis 200° und 170 bis 171°, welche durch siedenden Alkohol getrennt werden können; die Verbindung vom Schmelzp. 170 bis 171° ist in heifsem Alkohol bedeutend leichter löslich, als das höher schmelzende Isomere. *Min.*

E. Knoevenagel. Ueber hydrirte Verbindungen aus der Reihe des Diphenyls [1]). — Bei der Condensation aromatischer Aldehyde mit Acetessigester entstehen hydrirte Derivate des Diphenyls. Aus den hierbei als Zwischenproducte gewonnenen Alkylidenbisacetylessigestern lassen sich drei alphylirte Cyklohexenone darstellen. Von diesen Cyklohexenonen ausgehend stellt Verfasser verschiedene andere hydrirte Verbindungen aus der Reihe des Diphenyls dar. — *Ueber Derivate des Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanols-5.* (Gemeinschaftlich mit J. Goldsmith.) Dieses Hexahydrooxymethyl wurde durch Reduction des *Methylphenylcyklohexenons* mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Die Ausbeute beträgt 45 bis 50 Proc. Die zähe, farblose Flüssigkeit siedet unter 6 mm Druck bei 155 bis 159°, unter 10 mm bei 166 bis 169°, unter 20 mm bei 176 bis 188°. Die Analyse, nach der sich die Zusammensetzung zu $C_{13}H_{16}O$ ergiebt, spricht dafür, dafs gleichzeitig mit der Reduction des Carbonyls auch die Doppelbindung durch Anlagerung von Wasserstoff aufgelöst wurde. Das specifische Gewicht $\left(D\frac{18}{4}\right)$ des Körpers beträgt 1,024. Sein Brechungs-

[1]) Ann. Chem. 303, 259—274.

exponent bei 18° beträgt für Natriumlicht $n_D = 1,5395$. Bei der Reduction entsteht noch als Nebenproduct ein rothes Harz, das ebenso wie der Alkohol bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd den *Aether des Methylphenylcyklohexanols* liefert.



Der Acetylester des Alkohols wird beim Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid erhalten. Er siedet unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 294 bis 297°. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0254, sein Brechungsexponent 1,5155. Dieses *m-Methyltetrahydrodiphenyl* erhält man leicht beim Erhitzen des Hexanols mit überschüssigem Phosphorpentoxyd auf 120°. Der Kohlenwasserstoff *Methylphenylcyklohexen* siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 248 bis 252°. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,9581, sein Brechungsexponent 1,5402. *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanon-5*, $C_{13}H_{16}O$, läfst sich leicht aus dem entsprechenden Hexanol durch Behandlung mit Beckmann'scher Chromsäuremischung herstellen. Es siedet unter 16 mm Druck bei 168 bis 170°. Aus dem Hexanon läfst sich nur ein Oxim gewinnen, das ein weifses, krystallinisches Pulver bildet und bei 105° schmilzt. Bei der Reduction mit Natrium in absolutem Alkohol liefert das Oxim das *Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyklohexen.* Das Amin siedet unter 40 mm Druck bei 183 bis 185°. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 205 bis 207°. — *Ueber Derivate des Methyl-1-isopropylphenyl-3-cyklohexanols-5* (in Gemeinschaft mit Wedemeyer und Giese). Bei der Reduction des *Methylisopropylphenylcyklohexenons* mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht dieser Körper, der bei 185° unter 14 mm Druck siedet. Der Essigsäureester, eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, geht unter 14 mm Druck bei 206° über. Die Frage nach einer möglichen cis- und trans-Isomerie genauer als es bisher möglich war, zu prüfen, scheiterte an der Schwierigkeit der Untersuchung. Aus dem *Methylisopropylphenylcyklohexanol* entsteht durch Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das *Methyl-1-isopropylphenyl-3-cyklohexen*, das bei 149 bis 150° unter einem Druck von 12 mm siedet. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,9376, sein Brechungsexponent 1,5283. Das *Methyl-1-isopropylphenyl-3-cyklohexanon-5* wird aus dem Hexanol entweder mit Beckmann'scher Chromsäuremischung oder nach Wallach's

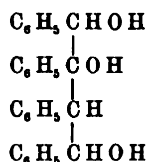
Vorgange mit Chromsäure in Eisessig dargestellt. Es schmilzt bei 57°, sein Semicarbazon bei 142°. *Op.*

Albert Verley. Anwendung der Methode von Friedel und Craft's bei der Darstellung von aromatischen Ketonen und Aldehyden mittelst des Vacuums [1]). — Arbeitet man nach dem Vorschlag von Bouveault [2]) unter gewöhnlichem Druck, so erhält man meist harzige Körper. Bei der Wiederholung der Darstellung von *Kresylmethylketon* erhielt Verfasser eine Ausbeute von 80 Proc. Arbeitet man an Stelle von Acetylchlorid mit den homologen Säurechloriden, so werden die Ausbeuten fast theoretisch. Bei der Darstellung von *Isobutyryl-p-cymol* betrug die Ausbeute 97 Proc. Der Siedepunkt liegt bei 260 bis 262°. — Mit den Phenoläthern giebt die Methode noch bessere Ausbeuten. Der *Acetylthymolmethyläther*, dessen Siedepunkt bei 20 mm Druck 155° beträgt, wird in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Der Siedepunkt von *Cymylglyoxylsäureäthylester* liegt unter 21 mm Druck bei 186°. Die frühere Angabe [3]) des Verfassers beruht auf einem Irrthum. Die angegebene Zahl 130 bis 132° bezog sich auf den Methylisopropylbenzaldehyd. Die Annahme von Bouveault, dafs die vom Verfasser dargestellten Aldehyde im Kern bromirt seien, ist falsch. Benutzt man an Stelle des Acetylchlorids das Chloracetylchlorid, so erhält man sofort die ω-Chlorketone, die bei der Oxydation die gleichen Producte wie die ω-Bromketone ergeben müssen. *Op.*

Hugo Kauffmann. Elektrolytische Reduction von Aldehyden und Ketonen [4]). — An Stelle des früher [5]) als Lösungsmittel benutzten sauren schwefligsauren Natriums verwendet Verfasser jetzt mit gutem Erfolg alkoholische Natronlauge. So wird Benzaldehyd leicht zu den beiden Hydrobenzoinen, Michler's *Keton*, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]$, zu dem *Benzhydrol*, $CHOH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, *Acetophenon* zu *Acetophenonpinakon* reducirt. Als Anodenflüssigkeit dient verdünnte Natronlauge. Die Kathode bildet ein Streifen Blei, die Anode ein Stück Platinblech. In saurer alkoholischer Lösung verläuft die Reduction meist viel weniger glatt, als in alkalischer Lösung. Elektrolysirt man Benzil in alkalisch alkoholischer Lösung bei 70 bis 80°, so entsteht vor Allem symmetrischer *Tetraphenylerythrit* (Benzoinpinakon), $C_{28}H_{26}O_4$. Die Ausbeute beträgt etwa 10 Proc. des angewandten Benzils. Die filzigen Nadeln schmelzen bei 235°. Dafs das Product wirklich Tetraphenylerythrit ist, wird

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 137—140. — [2]) JB. f. 1897, S. 2137. — [3]) Daselbst, S. 1060. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 461—464; Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 192—193. — [5]) JB. f. 1896, S. 1371.

dadurch bewiesen, dafs Benzoin, $C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$, bei der elektrolytischen Reduction die gleichen Nadeln vom Schmelzp. 235° liefert. Erhitzt man den Körper $C_{26}H_{26}O_4$ im Vacuum auf 235 bis 240°, so zersetzt sich der Körper unter Wasserabspaltung, und unter den Zersetzungsproducten befindet sich Benzoin, wahrscheinlich aus intermediär gebildetem Hydrobenzoïn entstanden. Bei der Acetylirung entsteht unter intramolekularer Wasserabspaltung ein Diacetylderivat, $C_{32}H_{28}O_5$, nach Art der Mannitane. Die weifsen Blättchen schmelzen bei 198°. Neben dem Benzoinpinakon entsteht noch bei der elektrolytischen Reduction des Benzils ein Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{26}O_3$. Die derben Krystalle schmelzen bei 175° und kommt dem Körper wahrscheinlich folgende Constitution zu:



Op.

A. Klages und Paul Allendorff. Ueber die Reduction aromatischer Ketone durch Natrium und Alkohol[1]). — Zur experimentellen Prüfung der Frage, ob aromatische Ketone eine Hydrirung des Benzolkerns gestatten, haben die Verfasser einerseits die Ketone vom Typus des Benzophenons und andererseits fettaromatische Ketone, also Homologe des Acetophenons, einer energischen Reduction unterworfen. Die Reduction wurde in der Weise ausgeführt, dafs in 1 Thl. Keton, das in der 10fachen Menge Alkohol gelöst war, möglichst schnell 1 Thl. Natrium eingetragen wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde in die warme alkoholische Lösung Kohlensäure eingeleitet und mit Wasser versetzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das rückständige Oel ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und weiter verarbeitet. Zur Darstellung der Ketone diente die Friedel-Crafts'sche Reaction, doch wurde an Stelle von Schwefelkohlenstoff das weniger feuergefährliche Ligroin benutzt. So wurde aus Benzophenon als einziges Product Diphenylmethan erhalten. *p-Phenyltolylketon* liefert *p-Benzyltoluol*, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$, dessen Siedepunkt bei 279 bis 280° liegt. *p-Benzoylcumol* liefert *Isopropyldiphenylmethan*, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$, vom Siedep. 310°. Aus *Benzoylpseudocumol* wurde das *Benzylpseudocumol* dargestellt, das den Siedep. 308 bis 312° besitzt. *Benzoylmesitylen*

[1]) Ber. 31, 998—1010.

liefert *Benzylmesitylen* vom Siedep. 300 bis 303°. Aus dem aus Phenetol nach Gattermann dargestellten *p-Aethoxybenzophenon* wurde das *p-Aethoxydiphenylmethan* erhalten. Das *Tetramethyldiaminobenzophenon* jedoch liefert nicht das entsprechende Diphenylmethan, sondern die Reduction geht nur bis zur Bildung von *Tetramethyldiaminobenzhydrol.* Ebenso liefert das *Tetramethyldiaminobenzophenon* nur das zugehörige Carbinol. — Die Ketone der Gruppe des Acetophenons lassen sich nicht bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduciren. Sie liefern in normaler Weise Carbinole und liefsen sich bei der Reduction von Acetophenon neben Methylphenylcarbinol nur Spuren von Aethylbenzol und Styrol nachweisen. Das Methylphenylcarbinol siedet bei 198°. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode läfst sich leicht der Benzoësäureester darstellen, ein farbloses Oel, das unter 21 mm Druck einen Siedepunkt von 189° zeigt, bei höherem Druck sich aber zersetzt. Das Phenylurethan des Alkohols, $C_{15}H_{15}NO_2$, wird durch Erwärmen des Carbinols mit reinem Phenylisocyanat erhalten. Die glänzenden Nadeln schmelzen bei 94°. Das Aethylbenzol liefert bei der Behandlung mit Bromaluminium *Tetrabromäthylbenzol*, $C_6H_6Br_4$. Die Verbindung krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 138 bis 139°. Das *Acetopseudocumol* wurde aus Pseudocumol und Acetylchlorid erhalten. Sein Oxim schmilzt bei 85 bis 86°. Das Carbinol, $C_{11}H_{16}O$, siedet bei 252 bis 253° unter geringer Zersetzung. Der Essigester des Carbinols, $C_6H_2.(CH_3)_3.CH(O.CO.CH_3).CH_3$, siedet bei 254 bis 257°. Das Phenylurethan, $C_{18}H_{21}NO_2$, schmilzt bei 108°. Das Chlorid des Carbinols, $C_6H_2(CH_3)_3CHCl.CH_3$, ist ein sehr unbeständiger Körper, der bei der Destillation selbst unter sehr geringem Druck sich zersetzt und Salzsäure abspaltet. Aus dem Chlorid des Alkohols durch Salzsäureabspaltung oder aus dem Acetat beim Kochen mit Alkali entsteht das *1,2,4-Trimethyl-5-Vinylbenzol*, $CH_2:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. Das dickflüssige Oel läfst sich aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin umkrystallisiren. Die Krystalle schmelzen bei 118°. Das Product ist als ein polymeres Styrol, $(C_{11}H_{14})_4$, anzusprechen. Gleichzeitig entsteht noch ein polymeres Styrol vom Schmelzp. 163°. Das für das Styrol charakteristische Dibromid wird leicht beim Vermischen molekularer Mengen von Brom mit dem Kohlenwasserstoff erhalten. Die aus Eisessig umkrystallisirten Nadeln schmelzen bei 65 bis 66°. Aus dem Acetomesitylen wurde in guter Ausbeute das *Methylmesitylcarbinol*, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH(OH).CH_3$, erhalten. Es siedet bei 248° und schmilzt bei 71°. Der Essigester des Carbinols, $C_{13}H_{18}O_2$, siedet bei 252°. Das Urethan,

$C_{18}H_{21}NO_2$, schmilzt bei 124°. Das Chlorid des Carbinols, $C_{11}H_{15}Cl$, konnte nur annähernd rein erhalten werden. Es bildet ein farbloses, dünnflüssiges Oel. Als das Carbinol mit gesättigter wässeriger Salzsäure auf 120° erhitzt wurde, entstand kein Chlorid von s-Trimethylvinylbenzol und Mesitylen. Das *s-Trimethylvinylbenzol*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:CH_2$, liefs sich durch Abspaltung von Essigsäure aus dem Acetat des zugehörigen Alkohols nicht erhalten. Dagegen wurde das Chlorid des Carbinols durch Behandeln mit Anilin in einen Kohlenwasserstoff übergeführt, der der obigen Formel widerspricht, aber als ein Polymeres derselben zu betrachten ist. Monomolekulares *Trimethylvinylbenzol* erhielten die Verfasser durch directe Wasserabspaltung aus dem Carbinol mittelst Phosphorsäureanhydrid. Es siedet bei 208 bis 210°, ohne sich dabei zu polymerisiren. *Op.*

A. Klages und Paul Allendorff. Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure [1]. — Die aromatischen Ketone, welche die Acetylgruppe enthalten, liefern mit Orthophosphorsäure Additionsproducte, die durch Wasser oder Alkohol leicht in die Componenten zerlegt werden; in wasserfreiem Aether sind die Verbindungen mehr oder weniger löslich und können daraus umkrystallisirt werden. Sie sind wenig hygroskopisch, dunsten aber an der Luft das Keton allmählich ab. Zur Darstellung der Doppelverbindung mischt man annähernd molekulare Mengen syrupöser Phosphorsäure und Keton: es findet zunächst Auflösung des Ketons statt, und darauf beginnt unter Erwärmung die Abscheidung der Doppelverbindung. Keine Doppelverbindungen geben das Acetomesitylen und eine Anzahl methylirter Acetophenone, die die Methyle in o-o-Stellung zur Acetylgruppe enthalten. Die *Phosphorsäureverbindung des Acetophenons*, $C_8H_8O.H_3PO_4$, krystallisirt aus Aether in langen Nadeln vom Schmelzp. 88 bis 90°. *Aceto-p-xylol*, $C_{10}H_{12}O$, wird nach der Methode von Friedel-Crafts gewonnen, siedet unter 18 mm Druck bei 112°, bei gewöhnlichem Druck bei 224 bis 225° und giebt eine *Phosphorsäureverbindung*, $C_{10}H_{12}O.H_3PO_4$, welche bei 82 bis 83° schmilzt und bei der Destillation mit Wasserdampf p-Xylol liefert. Die *Doppelverbindung des Acetopseudocumols*, $C_{11}H_{14}O.H_3PO_4$, scheidet sich aus warmem Aether in Krystallen vom Schmelzp. 132 bis 133°. Die *Doppelverbindung des Acetothienons*, $C_6H_6OS.H_3PO_4$, ist in Aether ziemlich leicht löslich und schmilzt unscharf bei 92 bis 96°. *Min.*

---

[1]) Ber. 31, 1298—1301.

Franz Kunckell und Friedrich Johannssen. Ueber einige Monohalogen- und Dihalogen-Ketone [1]). — *p-Chloracetylphenol (p-Oxychloracetophenon)*, $HO.C_6H_4.CO.CH_2Cl$, entsteht bei der Einwirkung von 30 g Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von 10 g Anisol und 12 g Chloracetylchlorid bei Wasserbadtemperatur. Die durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Masse wurde aus Alkohol mit Wasser in Form röthlichweifser Blättchen vom Schmelzp. 148° abgeschieden. — *p-Oxymethylphenyl-p-phenetidin*, $C\overset{[1]}{H_3}O.C_6H_4.\overset{[4]}{CO}.CH_2.\overset{[1]}{NH}.C_6H_4.O\overset{[4]}{C_2}H_5$, bildet sich durch Einwirkung von Chlormethylanisylketon auf 2 Mol. Phenetidin bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmelzp. 124°, die sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether lösen. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die ätherische Lösung entsteht *p-Oxymethylphenacylnitrophenetidin*, $C\overset{[1]}{H_3}O.C_6H_4.\overset{[4]}{CO}.CH_2.\overset{[1]}{NH}.C_6H_3(\overset{[2]}{NO_2})$ $.O\overset{[4]}{C_2}H_5$, welches rothe, in Chloroform und Alkohol leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 171° bildet. — *Chlormethyl-p-chloranisylketon*, aus p-Chloranisol, schmilzt bei 71° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. — *Chlormethyl-p-bromanisylketon*, aus p-Bromanisol, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 94° und ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich. — *Chloracetyl-p-bromäthylenphenoläther*, $CH_2Cl.CO.C_6H_4.O.CH_2$ $.CH_2Br$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Bromäthylenphenoläther und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung, scheidet sich aus Alkohol in kleinen, harten, gelblichweifsen Krystallen vom Schmelzp. 104° ab, ist in Alkohol und Aether schwer, in Aceton leicht löslich. — *Di-Chloracetyldiphenoläthylenäther*, $ClCH_2.CO.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.O.C_6H_4$ $.CO.CH_2Cl$, wird bei Verwendung von Diphenoläthylenäther zu obiger Reaction erhalten; weifse Flocken (aus Alkohol) vom Schmelzp. 160 bis 165°, leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol. — Aus Phenol und Dichloracetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht *Dichloressigsäurephenylester*, $CHCl_2.CO.OC_6H_5$, in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 33°, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen. — *p-Dichloracetylanisol*, $CHCl_2.CO.C_6H_4.OCH_3$, aus Anisol und Dichloracetylchlorid, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 75 bis 76°. — *Dichloracetylphenetol*, $CHCl_2.CO$ $.C_6H_4.OC_2H_5$, schmilzt bei 73°, löst sich leicht in Alkohol und

[1]) Ber. 31, 169—172; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2146.

krystallisirt in röthlichen Blättchen. — *Dichloracetyl-α-naphtolmethyläther*, $CHCl_2.CO.C_{10}H_6.OCH_3$, krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 100° und ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich. — *Dichloracetyl-α-naphtoläthyläther*, $CHCl_2.CO.C_{10}H_6.OC_2H_5$, bildet weifse, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 110°. *Min.*

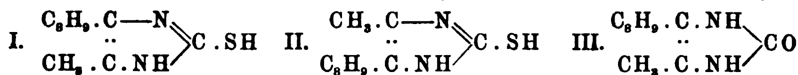
Franz Kunckell und Wilhelm Scheven. Ueber einige bromirte Ketone [1]). — *Bromessigsäurephenylester* bildet sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (5 g) auf eine Lösung von Phenol (5 g) und Bromacetylbromid (10 g) in Schwefelkohlenstoff; er krystallisirt aus Alkohol in einer Kältemischung in weifsen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 32°. — *p-Brommethylanisylketon*, $C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2Br(1,4)$, aus Anisol (5 g), Bromacetylbromid (10 g) und Aluminiumchlorid (5 g) in Schwefelkohlenstofflösung, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 73°. — *Dibrommethylanisyldiketon* (Dibromacetylanisol), $C_6H_3(OCH_3).(CO.CH_2Br)_2$, bildet sich nach obiger Reaction bei Anwendung der doppelten Menge Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid neben der vorher beschriebenen Verbindung; es krystallisirt aus Alkohol in gelblichweifsen Nadeln vom Schmelzp. 79 bis 80°. — *p-Brommethylphenetylketon*, $C_6H_4(OC_2H_5).CO.CH_2Br(1,4)$, wird aus Alkohol in weifsen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 59 bis 60° erhalten und ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol. — *Dibrommethylphenetyldiketon* (Dibromacetylphenetol), $C_6H_3(OC_2H_5).(CO.CH_2Br)_2$, entsteht bei Anwendung der doppelten Menge von Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid, krystallisirt aus Alkohol in langen, röthlichen, harten Nadeln vom Schmelzp. 77° und löst sich leicht in Chloroform und Aether, schwerer in Alkohol. — *Bromacetyl-α-naphtolmethyläther*, $C_{10}H_6(OCH_3).CO.CH_2Br_2$, aus α-Naphtolmethyläther, Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung, krystallisirt aus Alkohol in grünlichen Nadeln vom Schmelzp. 70°. — *Bromacetyl-α-naphtoläthyläther*, $C_{10}H_6(OC_2H_5).CO.CH_2Br$, aus α-Naphtoläthyläther und Bromacetylbromid, stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblichweifse Nadeln vom Schmelzp. 119° dar. *Min.*

Hugh Ryan. Ueber einige Amidoketone [2]). — I. *Amido-m-xylylaceton*, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_4.CH_3).NH_2$. Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde m-Xylylacetessigester mit salpetriger Säure in Isonitroso-m-xylylaceton verwandelt und letzteres der Re-

---

[1]) Ber. 31, 172—174. — [2]) Daselbst, S. 2129—2133.

duction unterworfen. *m-Xylylacetessigester*, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_4.CH_3).CO_2C_2H_5$, wird aus Natriumacetessigester und m-Xylylbromid in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhalten, bildet ein schwach gelbliches Oel vom Siedep. 195° bei 36 mm Druck, ist kaum löslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und giebt mit starker Natronlauge ein krystallisirtes Natriumsalz. Durch Versetzen des Esters (15 g) mit einer Lösung von 4 g Kali, 400 ccm Alkohol, Hinzufügen von 4 g Natriumnitrit in wässeriger Lösung und Ansäuern mit 50 proc. Schwefelsäure unter Abkühlung entsteht in geringer Menge *Isonitrosoxylylessigsäure*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.C(NOH).CO_2H$, welche farblose Nadeln vom Schmelzp. 139° bildet, in Alkohol leicht löslich ist, sich in Alkali farblos löst und ein Silbersalz, $C_{10}H_{10}O_3NAg$, liefert. *Isonitroso-m-xylylaceton*, $CH_3.CO.C(CH_2.C_6H_4.CH_3):NOH$, bildet sich, wenn man 28,6 g m-Xylylacetessigester mit 20,5 g Kali in etwa $^1/_2$ Liter Wasser mischt, das Ganze drei Tage stehen läſst, dann 9 g Natriumnitrit hinzu giebt, unter Kühlung ansäuert und dann wieder alkalisch macht. Die alkalische Lösung bleibt vier Tage lang stehen, wird dann angesäuert und mit Aether ausgezogen. Das Isonitrosoketon krystallisirt aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 54 bis 55°, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, in Alkali mit gelber Farbe. Durch Reduction des Isonitroso-m-xylylacetons mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure entsteht *Amido-m-xylylaceton*, $C_{11}H_{15}ON$, von welchem folgende Derivate analysirt wurden: Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}ON.HCl$, farblose Krystalle vom Schmelzp. 150 bis 151°, löst sich leicht in Alkohol und Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Zinndoppelsalz, $(C_{11}H_{15}ON)_2.H_2SnCl_6$, ist farblos und schmilzt bei 177 bis 178°. Platinsalz, $(C_{11}H_{15}ON)_2.H_2PtCl_6$, bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 187°. Pikrat, $C_{11}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$, krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 87°. Aus salzsaurem Amidoketon und Kaliumrhodanat in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur erhält man *m-Xylylmethylimidazolylmercaptan*, $C_{12}H_{14}N_2S$ (Formel I oder II.), in mikroskopischen Kryställchen vom Schmelzp. 267°. *m-Xylylmethylimidazolon*, $C_{12}H_{14}ON_2$ (Formel III), wird analog dem Vorigen



gewonnen und schmilzt bei 265°. — II. *p-Methyl-α-amidoacetophenon*, $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.NH_2$. Als Ausgangsmaterial diente p-Methyl-α-chloracetophenon, $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2Cl$ (Schmelzp. 55 bis 56°, Siedep. 260 bis 265° unter partieller Zersetzung), welches durch

Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Toluol und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bereitet wurde. Durch Erhitzen des chlorirten Ketons mit Phtalimidkalium auf 160° erhält man *p-Methyl-α-phtalimidoacetophenon*, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . N : C_8H_4O_2$, welches octaëderähnliche Krystalle vom Schmelzp. 175 bis 176° darstellt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether wenig, in heifsem Eisessig leicht löslich ist. Das zugehörige *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{19}O_2N_3$, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 154°. Die entsprechende *p-Methylacetophenon-α-phtalaminsäure*, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . NH . CO . C_6H_4 . CO_2H$, wird erhalten, wenn man das Phtalimidoketon in warmem, alkoholischem Kali löst, mit Salzsäure fällt und die Fällung aus Alkohol umkrystallisirt; Schmelzp. 165°. Das Kupfersalz ist eine krystallinische, blaue, das Silbersalz, $C_{17}H_{14}O_4NAg$, eine krystallinische, weifse Fällung. Durch Kochen der Aminsäure mit starker Salzsäure am Rückflufskühler erhält man neben Phtalsäure *salzsaures p-Methyl-α-amidoacetophenon*, $C_9H_{11}ON . HCl$, welches aus Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 206° krystallisirt und Fehling'sche Lösung reducirt. Die freie Base ist sehr zersetzlich. Das Goldsalz, $C_9H_{11}ON . HAuCl_4$, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 167°; das Pikrat, $C_{15}H_{14}O_8N_4$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 176°; das Platindoppelsalz, $(C_9H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Prismen vom Schmelzp. 206°. *Min.*

Richard Behn in Wiesbaden. Verfahren zur Darstellung von Phenolketonen. [D. R.-P. Nr. 95901][1]. — Die aus Phenolen und Säurechloriden mittelst Aluminiumchlorid darstellbaren Phenolketone entstehen in reinerem Zustande und in besserer Ausbeute, wenn man bei Gegenwart von Nitrokohlenwasserstoffen arbeitet, welche die bei der Synthese entstehenden Aluminiumdoppelverbindungen lösen. Bei der Darstellung des *Thymolmethylketons* verwendet man auf 10 g Thymol etwa 50 ccm Nitrobenzol und 30 g Aluminiumchlorid. *Min.*

Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Darstellung von Acetophenonphenetidid. [D. R.-P. Nr. 98840][2]. — Zur Darstellung von *Acetophenonphenetidid* erhitzt man das Gemisch von Acetophenon und p-Phenetidin am besten im Vacuum auf 135 bis 140° und destillirt dann das gebildete Acetophenonphenetidid im Vacuum ab. Dieses Verfahren hat auch den Vortheil, dafs die Antheile an nicht in Reaction getretenen

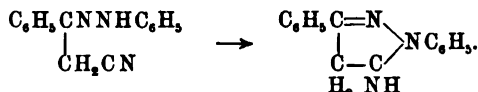
[1] Patentbl. 19, 182. — [2] Daselbst, S. 657.

Componenten fast analysenrein wieder gewonnen werden können. Das Acetophenonphenetidid siedet unter 72 mm Druck bei 210 bis 212°. *Min.*

O. Seidel. Ueber die Benzoylderivate des Acetonitrils und das Mono-p-toluylacetonitril [1]). — Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonitril bei Gegenwart von metallischem Natrium erhielt E. v. Meyer nicht das gewünschte Cyanacetophenon (Monobenzoylacetonitril), sondern in schlechter Ausbeute das Dibenzoylacetonitril. Verfasser setzte das Studium dieser Reaction fort. Beim Arbeiten nach der von E. v. Meyer gegebenen Vorschrift konnte Verfasser aus dem Reactionsproduct aufser Benzoësäure nur Dibenzoylacetonitril isoliren. Durch besondere Versuche wurde die weitergehende Benzoylirung des Dibenzoylacetonitrils nachgewiesen; das Tribenzoylderivat konnte aber auf diesem Wege nicht isolirt werden. Wegen der schlechten Ausbeuten ist diese Reaction als allgemeine Darstellungsmethode von Acylderivaten aliphatischer Nitrile unrationell. Verfasser beschränkte sich deshalb darauf, die Benzoylderivate des Acetonitrils weiter zu untersuchen. 1. *Ueber das Monobenzoylacetonitril (Cyanacetophenon)*, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CN$. Die bequemste Gewinnungsmethode dieses Körpers ist die Umsetzung des Benzoacetodinitrils mit mäfsig concentrirter Salzsäure: $C_6H_5 . C(NH) . CH_2 . CN + H_2O + HCl = C_6H_5 . CO . CH_2 . CN + NH_4Cl$. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cyanacetophenon und auf Benzoacetodinitril erhielt Verfasser eine *Verbindung* $C_{15}H_{13}N_3$ vom Schmelzp. 147°, welche in gelben Nadeln krystallisirt und durch Erwärmen, längeres Liegen an der Luft, öfteres Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol partiell in ein Isomeres vom Schmelzp. 129,5° übergeht, welches aus Alkohol in weifsen, rhombenförmigen Täfelchen krystallisirt und nicht mehr in den Körper vom Schmelzp. 146° zurückverwandelt werden kann. Der gelbe Körper ist in Wasser unlöslich, in heifsem Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol leicht, in Aceton sehr leicht löslich. Die Substanz vom Schmelzp. 129° ist bedeutend leichter löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform als sein Isomeres; sie krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, aus Benzol in Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol, giebt ein unbeständiges Chlorhydrat und ein in prismatischen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, $(C_{15}H_{13}N_3 . HCl)_2PtCl_4$. Durch Erwärmen mit Acetanhydrid erhält man aus beiden Isomeren einen *Körper* $C_{17}H_{15}ON_3$ (weifse Nädelchen) vom Schmelzp. 149°.

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 129—159.

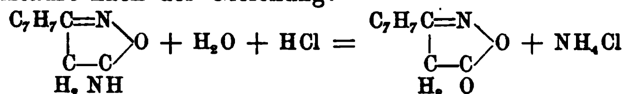
Der Körper vom Schmelzp. 147° ist vielleicht das wahre Phenylhydrazon des Cyanacetophenons, das Isomere wäre als *1,3-Diphenyl-5-imidopyrazolin* anzusprechen:



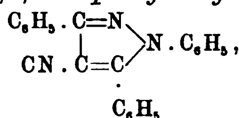
Der mit Acetanhydrid erhaltene Körper, $C_{17}H_{15}ON_3$, wäre das Acetylderivat des Diphenylimidopyrazolins. Der Körper vom Schmelzp. 147° giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure in indifferenten Lösungsmitteln nur harzige Producte; löst man ihn in Eisessig, wodurch er isomerisirt wird, und giebt Natriumnitrit zu, so erhält man einen gelben und einen rothen Körper; die Trennung erfolgt auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessig, in welchen der gelbe schwerer löslich ist, oder in Benzol, bei welchem die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Der rothe Körper, $C_{15}H_{12}ON_4$, löst sich leicht in Aether, Pyridin, Essigester, schwieriger in heifsem Benzol mit grüner, in Eisessig mit rother Farbe, krystallisirt aus Benzol in dunkelrothen Prismen vom Schmelzp. 207°, ist sehr schwer löslich in Alkalilauge, leichter in concentrirter Salzsäure, geht beim Kochen mit dieser Säure in das 4-Isonitroso-1,3-diphenylpyrazolon über und ist als das wahre Nitrosoproduct des Imidopyrazolins zu betrachten. Der gelbe Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_7$, ist leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und heifsem Eisessig, aus welchem er in canariengelben Nadeln vom Schmelzp. 217° krystallisirt; in ätzenden Alkalien ist er auch beim Erwärmen unlöslich. — Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf *p-Toluylacetonitril*, bezw. *p-Toluacetodinitril* erhält man zunächst ein *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_3$ (gelbliche Nadeln), vom Schmelzp. 153°, welches durch Kochen mit Alkohol, durch Lösen in Eisessig oder durch Erhitzen über den Schmelzp. sich in das von Probst[1]) beschriebene Isomere vom Schmelzp. 169° umlagert, welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirt und als *1-Phenyl-3-p-tolyl-5-imidopyrazolin* zu betrachten ist. Dieses Umlagerungsproduct giebt mit salpetriger Säure einen gelben und einen rothen Körper. Der rothe Körper, $C_{16}H_{14}ON_4$, schmilzt bei 232°, der gelbe, $C_{32}H_{27}N_7$, bei 212°. — Der von Probst aus p-Toluacetodinitril und Hydroxylamin erhaltene Körper vom Schmelzp. 151° ist als *γ-p-Tolylimidoisoxazolin* zu betrachten; er giebt ein Acetyl-

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 110.

derivat, $C_{12}H_{12}O_2N_2$ vom Schmelzp. 191° und geht beim Erwärmen mit Salzsäure nach der Gleichung:



in das *γ-p-Tolylisoxazolon*, $C_{10}H_9O_2N$ (röthliche Blättchen aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 134 bis 135° unter Zersetzung über. — Mit Diphenylhydrazin giebt das Cyanacetophenon in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur das *Diphenylhydrazon*, $C_{21}H_{17}N_3$, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen Prismen vom Schmelzp. 148° krystallisirt. Durch Erhitzen von Cyanacetophenon mit einer ammoniakalischen Lösung von Hydrazinsulfat am Rückflufskühler entsteht ein Körper, $C_9H_9N_3$, welcher Krystalle vom Schmelzp. 125° bildet, ein in gelben Prismen krystallisirendes Platinsalz, $(C_9H_9N_3.HCl)_2PtCl_4$, vom Schmelzp. 225° unter Zersetzung giebt und wahrscheinlich das *3-Phenyl-5-imidopyrazolin* darstellt. — *II. Ueber das Dibenzoylacetonitril*, $(C_6H_5CO)_2CH.CN$ oder $C_6H_5.C(OH).C(CN).COC_6H_5$. Dieser Körper ist löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, giebt mit den Schwermetallen in Wasser fast unlösliche Salze und wird durch verdünnte Schwefelsäure in Ammoniak, Kohlensäure, Benzoësäure und Acetophenon zersetzt; durch Alkalien wird er erst beim Erhitzen auf etwa 200° unter Druck in Ammoniak, Benzoësäure und Essigsäure gespalten. Durch Kochen des Dibenzoylacetonitrils mit Phenylhydrazinchlorhydrat am Rückflufskühler entsteht das *1,3,5-Triphenyl-4-cyanpyrazol*,



welches in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 189° krystallisirt, in Kalilauge unlöslich und gegen Säuren sehr beständig ist. Durch Verseifung des Triphenylcyanpyrazols mit alkoholischer Kalilauge bei 160° im Rohr entsteht die *1,3,5-Triphenyl-4-pyrazolcarbonsäure*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (weifse Nädelchen), vom Schmelzp. 238°, welche durch Erhitzen zum Sieden in das 1,3,5-Triphenylpyrazol vom Schmelzp. 138° übergeht. Durch Erwärmen des Silbersalzes des Dibenzoylacetonitrils mit Jodmethyl auf 100° im Rohr entsteht der *Methyläther*, $C_6H_5.C(OCH_3):C(CN).CO.C_6H_5$ (gelbliche Nädelchen), vom Schmelzp. 117 bis 118°. — III. *Ueber das Tribenzoylacetonitril*, $(C_6H_5CO)_3C.CN$ oder $C_6H_5.C(OCOC_6H_5):C(CN).COC_6H_5$. Man erhält diesen Körper durch Einwirkung von

Benzoylchlorid auf das in Aether suspendirte Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils; derbe, weifse Krystalle (aus Benzol-Ligroin) vom Schmelzp. 138°. Dieses Tribenzoylderivat wird durch Alkalien sehr leicht in Dibenzoylacetonitril und Benzoësäure gespalten; es giebt mit Phenylhydrazin das oben beschriebene 1,3,5-Triphenyl-4-cyanpyrazol, mit Ammoniak unter Benzoësäureabspaltung das *Amid*, $C_6H_5.C(NH_2):C(CN).COC_6H_5$ (weifse Krystalle aus Alkohol oder Essigester), vom Schmelzp. 213°, mit Anilin das entsprechende *Anilid*, $C_{22}H_{16}ON_2$ (gelbliche Nadeln aus Alkohol), vom Schmelzp. 165°. — Bei der Ausgangsreaction zwischen Benzoylchlorid und Acetonitril wurde als Nebenproduct ein *Körper*, $C_{17}H_{12}ON_2$ (goldgelbe Nadeln aus Alkohol-Chloroform), vom Schmelzp. 204° erhalten. *Min.*

Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry. Das Vorkommen von Orthohydroxyacetophenon in Chione Glabra [1]). — Der dem Holz dieses auf Grenada einheimischen Baumes eigenthümliche, stark aromatische Geruch rührt von einem ätherischen Oel her, das nach den Untersuchungen der Verfasser aus *Orthooxyacetophenon*, $OH.C_6H_4.CO.CH_3$, besteht. In geringer Menge fand sich auch ein krystallinischer Körper, der den *Methylester* der obigen Verbindung, also $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_3$, darzustellen scheint. Die Eigenschaften der ersteren Verbindung wurden durch ein aus Orthonitrozimmtsäure hergestelltes Präparat controlirt. *Wa.*

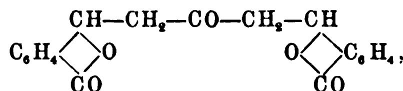
Albert Verley. Einwirkung von Chloracetyl auf Phenylacetat in Gegenwart von Chloraluminium. Darstellung von p-Acetylphenylacetat [2]). — Zu ungefähr 3 Mol. Phenylacetat giebt man — zur Vermeidung jeglicher Erwärmung unter Kühlung — 1 Mol. Chloraluminium. Nach dem Evacuiren des Apparates fügt man tropfenweise 1 Mol. Acetylchlorid zu. Die Reaction vollzieht sich bei etwa 20°. Man giefst das Gemisch in Wasser und trennt den Ester vom Phenylacetat durch Destillation. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung weifse Krystalle vom Schmelzp. 54°. Dieser Körper geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Acetyl-p-oxybenzoësäure über. *Op.*

J. Boeseken. Notiz über die Bildung von fetten aromatischen Ketonen mittelst Aluminiumchlorid [3]). — Bei der Darstellung von fetten aromatischen Ketonen mittelst Aluminiumchlorid erhält man fast theoretische Ausbeuten, wenn man frisch bereitetes Aluminiumchlorid im Ueberschufs anwendet und die

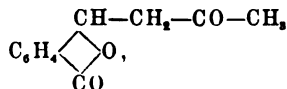
[1]) Chem. News 78, 313. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 140. — [3]) Daselbst, S. 349—350.

Reaction nicht zu lange dauert. Wenn die Ansicht von Verley richtig ist, nach der man die geringen Ausbeuten dem zerstörenden Einflufs des Chloraluminiums auf das gebildete Keton zuzuschreiben hat, so müfste ein Ueberschufs des Aluminiumchlorids schaden. Nach den Versuchen des Verfassers ist gerade das Gegentheil der Fall. Als Temperatur wählt man passend den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs (47°), bei der die Salzsäure regelmäfsig entweicht. Verley hat gute Ausbeuten erhalten, weil er in Folge Anordnung seines Apparates das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Säurechlorid auf das Aluminiumchlorid fliefsen liefs, das letztere also stets im Ueberschufs vorhanden war. Läfst man beispielsweise in 100 g Aluminiumchlorid, das mit Schwefelkohlenstoff bedeckt ist, ein Gemenge von 50 g Phenetol und 50 g Acetylchlorid zufliefsen, so erhält man *p-Phenetylmethylketon*, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_3$, vom Schmelzp. 39°, und zwar beträgt die Ausbeute 64 g, d. h. fast 96 Proc. *Op.*

Arthur Hamburger. Condensationen von Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon [1]). — Wie Goldschmiedt gefunden hat, liefert die Opiansäure bei Gegenwart von verdünntem Alkali mit Aceton und Acetophenon leicht Condensationsproducte, welche von Hemmelmayr [2]) studirt wurden. Verfasser hat die analogen Reactionen mit Phtalaldehydsäure ausgeführt. Bei der Condensation von Phtalaldehydsäure mit Aceton bei Gegenwart von 10 proc. Natronlauge bei 40 bis 60° entsteht neben kleinen Mengen eines aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 156 bis 157° krystallisirenden Körpers, $C_{19}H_{14}O_5$, als Hauptproduct eine Substanz, $C_{11}H_{10}O_3$, welche aus Wasser in weifsen Platten vom Schmelzp. 67 bis 68° krystallisirt und in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol sehr leicht löslich ist. Der höher schmelzende Körper ist als *Diphtaliddimethylketon*:



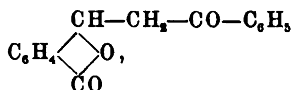
der andere als *Phtaliddimethylketon*,



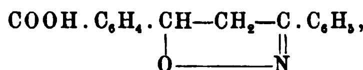
zu bezeichnen. Bei einem Versuch, bei welchen gröfsere Mengen Phtalaldehydsäure angewandt wurden, wurde neben den beiden

[1]) Monatsh. Chem. 19, 427—455. — [2]) Daselbst 14, 390; JB. f. 1893, S. 1404.

Condensationsproducten auch Phtalsäure erhalten. Phtalsäure und Phtalid bilden sich direct aus Phtalaldehydsäure durch Einwirkung verdünnter Kalilauge. Das *Diphtaliddimethylketonoxim*, $C_{19}H_{15}O_5N$, bildet eine undeutlich krystallinische Masse, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich oder schwer löslich, fängt bei 181° zu sintern an und schmilzt bei 197 bis 203°. Das *Oxim des Phtaliddimethylketons*, $C_{11}H_{11}O_3N$, bildet gelbliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 127 bis 128°, ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, weniger leicht in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform. Wird dieses Oxim auf 100° erhitzt oder in kochendem Wasser gelöst, so entsteht eine *isomere Verbindung*, $C_{11}H_{11}O_3N$, welche in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 59 bis 61° krystallisirt und in heifsem Wasser und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Bei der Behandlung mit der Beckmann'schen Mischung wurde aus beiden Oximen derselbe Körper (Nadeln vom Schmelzp. 99 bis 101°) erhalten, welcher ein Acetylderivat, $C_{13}H_{13}O_4N$, zu sein scheint. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und von Brom auf Phtaliddimethylketon wurden nur schmierige Producte erhalten. — Aus Phtalaldehydsäure und Acetophenon entsteht bei Gegenwart von Natronlauge bei 40° das *Phtalidmethylphenylketon*,

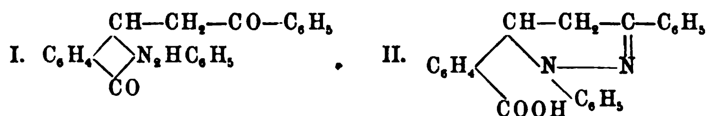


welches aus Alkohol in weifsen, langen Nadeln vom Schmelzp. 141 bis 142° krystallisirt, in Wasser und Aether sehr wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und ein in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 181 bis 182° krystallisirendes *Product*, $C_{16}H_{13}O_3N$, liefert. Letzteres ist in kalter Kalilauge, in Soda und in Bicarbonatlösung löslich, gegen Salzsäure beständig und stellt wahrscheinlich das *1-Carboxyphenyl-3-phenylisoxazolin*,



dar. Beim Erwärmen von Phtalidmethylphenylketon mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade entsteht eine aus Alkohol in gelblichen Nädelchen krystallisirende *Substanz*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$, vom Schmelzp. 118 bis 123°, welche in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Benzol und Eisessig etwas weniger, in Aether schwer und in Wasser fast gar nicht löslich ist. Wird Phtalid-

methylphenylketon mit Phenylhydrazin im Rohr auf 170 bis 190° erhitzt, so entsteht ein anderes *isomeres Product*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$, welches aus Alkohol in gelben, meist rosettenförmig angeordneten, in Wasser unlöslichen Nadeln krystallisirt, zwischen 170 bis 200° schmilzt, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich ist. Beim Erhitzen des Körpers vom Schmelzp. 118 bis 123° für sich auf 170° im Rohr findet Umlagerung in den isomeren, höher schmelzenden Körper statt. Dem Körper vom Schmelzp. 118 bis 123° kommt nach Verfasser wahrscheinlich die Formel I, der höher schmelzenden Substanz die Formel II zu:



Erhitzt man 1 Mol. Phtalidmethylphenylketon mit 2 Mol. Phenylhydrazin im Rohr auf 170 bis 190°, so erhält man eine *Verbindung*, $C_{28}H_{24}ON_4$, welche Nädelchen vom unscharfen Schmelzp. 163 bis 175° bildet, in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich, in heifsem Amylalkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich ist und wahrscheinlich das Hydrazin der Verbindung I darstellt. *Min.*

A. Collet. Ueber einige Halogenderivate des Aethylphenylketons [1]). — Die Halogenderivate des Aethylphenylketons wurden durch Einwirkung von Propionylchlorid und von α-Brompropionyl auf Mono-Chlor- oder Mono-Brombenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten und wurde in ähnlicher Weise wie früher [2]) verfahren. Das *Aethyl-p-chlorphenylketon*, $C_2H_5.CO.C_6H_4.Cl$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 35 bis 36°. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat entsteht p-Chlorbenzoësäure. Das *Aethyl-p-chlorphenylketonoxim*, $C_2H_5C(NOH)C_6H_4Cl$, stellt farblose Blätter vom Schmelzp. 62 bis 62,5° dar. In farblosen Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 96° krystallisirt das *Aethyl-p-chlorphenylketonphenylhydrazon*, $C_2H_5C(N.NHC_6H_5)C_6H_4Cl$. — Das *Aethyl-p-bromphenylketon*, $C_2H_5.CO.C_6H_4Br$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 44 bis 45°. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht p-Brombenzoësäure. Das *Aethyl-p-bromphenylketonoxim*, $C_2H_5C(NOH)C_6H_4Br$, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 90 bis 91°, das *Aethyl-p-bromphenylketonphenylhydrazon*, $C_2H_5C(N.NHC_6H_5)C_6H_4Br$, solche vom Schmelzp

[1]) Compt. rend. 126, 1577—1578. — [2]) JB. f. 1897, S. 2134 ff. und 2141 ff.

99 bis 101°. — *Bromäthyl-p-chlorphenylketon*, $CH_3.CHBr.CO C_6H_4Cl$, farblose Nadeln, schmilzt bei 77,5° und giebt bei der Oxydation mit Permanganat p-Chlorbenzoësäure. In gelben Nadeln vom Schmelzp. 111 bis 111,5° krystallisirt das *Aethyl-p-chlorphenylketonanilid*, $CH_3CH(NHC_6H_5)CO.C_6H_4Cl$. *Bromäthyl-p-bromphenylketon*, $CH_3.CHBr.CO.C_6H_4Br$, bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 84 bis 84,5°. Das *Aethyl-p-bromphenylketonanilid* krystallisirt in gelblichen Schuppen vom Schmelzp. 109,5 bis 110°. *Op.*

A. Verley, Courbevoie bei Paris. Künstliches Veilchenparfüm. [Engl. Pat. Nr. 14613][1]). — Durch Einwirkung der Chloride der Fettsäuren auf Cymol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und bei gewöhnlicher Temperatur erhält man *Ketonalkohole* der allgemeinen Formel $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)[CO.C(OH)RR']$, welche einen veilchenähnlichen Geruch besitzen. Das in dieser Weise dargestellte *Propionylcymylketol* siedet unter 30 mm Druck bei 149 bis 152° und giebt beim Behandeln mit Brom in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung eine ölige Bromverbindung, welche beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumacetat den Ester $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3).CO.CH(CH_3).O.COCH_3$ liefert. Letzterer Körper siedet bei 178 bis 181° unter 26 mm Druck und hat ein specifisches Gewicht von 1,0574 bei 0° und einen Geruch, welcher dem der Himbeere und der Iris ähnelt. Man kann auch chlorirte oder bromirte Säurechloride verwenden und das erhaltene halogenirte Keton mit einer alkoholischen Lösung von Natriumacetat, -propionat oder -butyrat erhitzen. Durch Hydrolyse der so erhaltenen Aether des Cymolketols erhält man den Alkohol $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3).CO.CH_2OH$. *Min.*

Albert Baur-Thurgau. Ueber Keton-Moschus[2]). — Wird in das Butyltoluol oder Butylxylol die Acetylgruppe eingeführt, so erhält man Methylketone, welche bei der Nitrirung stark nach Moschus riechende Producte geben. In gleicher Weise verhalten sich die Butyryl- und Valerylketone[3]). Diese Producte lassen sich vom Trinitrobutyltoluol resp. Xylol in der Weise ableiten, daſs man eine Nitrogruppe durch eine der genannten Ketongruppen ersetzt. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Butyltoluol bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff erhält man als ein angenehm aromatisch riechendes Oel ein *Methylketon*, $C_{13}H_{18}O$, welches bei 255 bis 258° siedet und bei

[1]) Chemikerzeit. 22, 977—978. — [2]) Ber. 31, 1344—1349. — [3]) Vgl. D. R.-P. Nr. 87130.

der Nitrirung in 100 proc. Salpetersäure bei 0° ein *Dinitroproduct*, $C_{13}H_{16}O_5N_2$ (Nadeln vom Schmelzp. 131° aus Alkohol), von starkem Moschusgeruch liefert. In diesem Product befindet sich die Ketongruppe nicht in symmetrischer Stellung. Zum Vergleich wurde das symmetrische Keton dargestellt. Das Butylxylol-1, 3, 5 oxydirt sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu einer *Butyltoluylsäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer löslich in Ligroin, weifse Blättchen vom Schmelzp. 162°. Deren *Chlorid* (Siedep. 258 bis 260°) wird mit Natriumacetessigester in Reaction gebracht und verseift; man erhält ein festes *Keton*, $C_{13}H_{18}O$, vom Schmelzp. 47° und Siedep. 260°. Durch Nitrirung erhält man ein *Dinitroproduct*, $C_{13}H_{16}O_5N_2$, vom Schmelzp. 103°, welches vollständig geruchlos ist. — Aus Butylxylol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhält man ein *Methylketon*, $C_{14}H_{20}O$, vom Siedep. 265°, welches in Alkohol, Ligroin, Benzol sehr leicht löslich ist, aus Aether in grofsen Tafeln vom Schmelzp. 48° krystallisirt und weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin reagirt. Durch Nitrirung entsteht eine *Dinitroverbindung*, $C_{14}H_{18}O_5N_2$, welche in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich ist, bei 136° schmilzt und starken Moschusgeruch besitzt. Die *Benzylidenverbindung* schmilzt bei 140°, die *Trichloräthylidenverbindung*, $C_{16}H_{17}O_5N_2Cl_3$, bei 179°. Die Oxydation des Butylxylylketons mit Kaliumpermanganat führt zur entsprechenden *Glyoxylsäure*, welche unscharf bei 90 bis 110° schmilzt, deren Methylester ist ölig und liefert ein *Nitroderivat*, $C_{15}H_{18}O_7N_2$, welches gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 127° bildet und ohne Geruch ist. Die Glyoxylsäure liefert mit rauchender Schwefelsäure die *Butylxylylcarbonsäure*, $C_{13}H_{18}O_2$, Schmelzp. 168°, leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w., bei der Reduction mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub die entsprechende *Mandelsäure*, $C_{14}H_{20}O_3$, weifse Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 120°. Wenn man bei der Oxydation des Ketons höher als 70° geht, so oxydirt sich die gebildete Glyoxylsäure weiter unter Bildung von Butylxylylcarbonsäure, Glyoxylcarbonsäure und Dicarbonsäure. Zum Nachweis dieser Säure wird das Gemisch mit Schwefelsäure und Zinkstaub reducirt, das Reactionsproduct mit Sodalösung behandelt und die wieder gefällten Säuren im Oelbade auf 200° erhitzt. Die Schmelze enthält Butylxylylcarbonsäure, Butylmethylphtalid und Butylphtalidcarbonsäure. Das *Butylmethylphtalid*, $C_{13}H_{16}O_2$, ist eine weifse, krystallinische Masse, löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser, schmilzt bei 85,5° und siedet bei 275°. Beim Nitriren in 100 proc. Salpetersäure

bilden sich zwei *Mononitroproducte*, $C_{13}H_{15}O_4N$, von denen das eine, vom Schmelzp. 154°, in Alkohol leicht löslich ist. Das in Alkohol schwerer lösliche Product schmilzt bei 181°. Die *Phtalidcarbonsäure*, $C_{13}H_{14}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, vom Schmelzp. 273°. Bei der Oxydation des Ketons mit 20 proc. Salpetersäure in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur entsteht ein *Dinitrosacyl*, $(C_{14}H_{17}O_2N)_2$, welches hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 201° bildet, in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Chloroform und Benzol leichter löslich ist und beim Erwärmen mit Natronlauge die Butylxylylcarbonsäure vom Schmelzp. 168° liefert. Bei Anwendung von 60 proc. Salpetersäure erhält man das *Dinitro-dinitrosacyl*, $(C_{14}H_{16}O_4N_2)_2$, Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 176°. Dasselbe giebt, mit Natronlauge erwärmt, eine *Mononitrobutylxylylcarbonsäure*, $C_{13}H_{11}O_4N$, Schmelzp. 190°. Das *Tetranitrodinitrosacyl*, $(C_{14}H_{15}O_6N_3)_2$, bildet sich mit 100 proc. Salpetersäure und findet sich immer als alkoholunlösliches Nebenproduct bei der Darstellung von Keton-Moschus. Er ist vollständig unlöslich in Alkohol, Ligroin, besser in Benzol, leicht in Chloroform, aus dem es in dicken Prismen krystallisirt, Schmelzp. 245°; beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge entsteht eine *Dinitrobutylxylylcarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_6N_2$, Schmelzp. 236°, schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Um den Methylester dieser Säure darzustellen, mufs man dieselbe erst mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandeln; dieses Chlorid krystallisirt aus Benzol in Nadeln. Schmelzp. 99°. Mit Natriummethylat erhält man leicht den Methylester, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 96°. Derselbe ist geruchlos. Die Oxydation des Keton-Moschus mit Kaliumpermanganat liefert die *Dinitroglyoxylsäure*, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Ligroin, Benzol und Xylol. In Eisessig mit Permanganat oder Chromsäure erhält man die schon beschriebene Dinitrosäure vom Schmelzp. 236°. Die Stellung der Acetylgruppe in diesem Keton ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Von anderen Ketonen des Butylxylols wurden dargestellt das *Butyrylketon*, $C_{16}H_{24}O$, Siedep. 290 bis 295°, Schmelzp. 50°, dessen Dinitroproduct den Schmelzp. 128° zeigt. Dieser Körper riecht stark nach Moschus. Das *Valerylketon* ist ein dickflüssiges, stark aromatisch riechendes Oel, siedet bei 185 bis 190° unter einem Druck von 14 mm und läfst sich ebenfalls leicht nitriren. Das Dinitroproduct bildet lange, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 151°. Dasselbe riecht noch stark nach Moschus. *Min.*

Paul Lipinski. Ueber n-Octylverbindungen[1]. — Das *Octylbenzol* wird am vortheilhaftesten aus Brombenzol und Octyljodid dargestellt. Das Jodid wird durch Sättigen von n-Octylalkohol mit Jodwasserstoffgas in der Kältemischung und darauf folgendes Erhitzen auf 100° in Druckflaschen gewonnen. *Octylphenylmethylketon*, $C_8H_{17}.C_6H_4.CO.CH_3$, bildet sich durch Behandeln von Octylbenzol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid bei 60° und stellt ein hellgelbes Oel von schwach aromatischem Geruch dar, welches unter gewöhnlichem Druck bei etwa 300° siedet. Das *Oxim*, $C_8H_{17}.C_6H_4.C(NOH).CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 42 bis 43°. — *Octylphenylphenylketon*, $C_8H_{17}.C_6H_4.CO.C_6H_5$, aus Octylbenzol, *Benzoylchlorid* und Aluminiumchlorid, ist ein gelbbraunes Oel vom Siedep. 104 bis 110° bei 85 mm Druck. Das *Oxim*, $C_8H_{17}.C_6H_4.C(NOH).C_6H_5$, krystallisirt in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 106 bis 107°. — *Octylphenylazo-α-naphtol*, $C_8H_{17}.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$, wird erhalten, wenn man Octylbenzol mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 behandelt, das gebildete o-Nitrooctylbenzol mit Zinn und Salzsäure reducirt und das sehr zersetzliche Amidooctylbenzol mit Natriumnitrit und darauf mit in Kalilauge gelöstem α-Naphtol behandelt; kleine Blättchen aus Alkohol. — *Octylphenylazo-β-naphtol* läfst sich auf gleiche Weise herstellen, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 142° und löst sich in Alkohol mit carmoisinrother Farbe. — *p-Methyloctylbenzol*, $CH_3.C_6H_4.C_8H_{17}$, aus p-Bromtoluol, Octyljodid und Natrium bei Gegenwart von trockenem Aether gewonnen, bildet ein farbloses Oel und erstarrt bei guter Kühlung; Siedep. 281 bis 283°, Schmelzp. 11 bis 12°. p-Methyloctylbenzol liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Terephtalsäure, durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur *p-Octyltoluolsulfosäure*, $C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3H).CH_3$, welche eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit bildet und im Vacuum in kleinen, weifsen, an der Luft zerfliefslichen Krystallen krystallisirt. Das Baryumsalz der Sulfosäure ($+ H_2O$) krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, das Bleisalz ($+ 4H_2O$) in weifsen Blättchen, das Kupfersalz ($+ 2^1/_2 H_2O$) zeigt keine Krystallisation. — *Mononitro-p-octyltoluol*, $C_8H_{17}.C_6H_3(NO_2).CH_3$, und *Dinitro-p-octyltoluol*, $C_8H_{17}.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$, entstehen gleichzeitig beim Behandeln von Octyltoluol mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 bei gewöhnlicher Temperatur und bilden

[1] Ber. 31, 938—942.

dickflüssige, nicht destillirbare Oele; das Mononitroproduct wird in kaltem Wasser fest und schmilzt bei 19 bis 20°. — *Octyltolylmethylketon*, $C_8H_{17}.C_6H_4(CH_3).CO.CH_3$. Die Bildung dieses Ketons geht unter denselben Bedingungen wie beim Octylbenzol vor sich. Das Reactionsproduct wird zuerst im Vacuum und dann bei gewöhnlichem Druck destillirt; das Keton geht dabei als schwach gelbe Flüssigkeit über. *Min.*

J. Ghyssen. Ueber die Condensation von Benzaldehyd und Monochloraceton[1]). — Verfasser hat die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf ein äquimolekulares Gemenge von Benzaldehyd und Monochloraceton untersucht. Es wurde bei — 10° gearbeitet, und erfordert die Sättigung der Lösung geraume Zeit. Die Flüssigkeit, die dunkelroth und dickflüssig geworden ist, wird in kaltes Wasser gegossen und die überschüssige Säure durch Calciumcarbonat abgestumpft. Die ölige, braune Masse trennt man von dem noch vorhandenen Aldehyd und Aceton, indem man das Gemisch mit Natriumbisulfit behandelt. Man filtrirt die Krystalle ab und wäscht sie mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird so lange mit Wasser gewaschen, als letzteres sauer reagirt, und dann mit Chlorcalcium entwässert. Durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gelingt es, zwei Producte zu isoliren. Das *Benzylidenmonochloraceton*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}CH_2Cl$, krystallisirt aus Petroläther, dem am besten etwas Benzol zugefügt wird, in weifsen, rhombischen Tafeln, die bei 32° schmelzen. Sein Geruch erinnert an den des Cumarins. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 40 Proc. des angewandten Monochloracetons. Zur Charakterisirung des Productes wurden das Hydrazon und das Oxim dargestellt. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin die theoretische Menge von Benzylidenmonochloraceton, so krystallisirt das *Benzylidenchloracethydrazon*, ($C_{16}H_{15}N_2Cl$), in braunrothen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren hellgelb werden und den Schmelzp. 94° besitzen. Das Oxim wird erhalten, wenn man zur methylalkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin Natronlauge — ebenfalls in Methylalkohol gelöst — zugiebt und in das Gemenge das Benzylidenchloraceton einträgt. Man schüttelt mit Aether, aus dem man das Benzylidenchloracetoxim, ($C_{10}H_{10}NClO$), in weifsen rhombischen Prismen vom Schmelzp. 130 bis 131° erhält. — Als zweites Product — wenn auch nur in äufserst geringer Ausbeute — läfst sich das *Dibenzyliden-*

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 313—325.

chloraceton, $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CHC_6H_5$, isoliren. Die hellgelben, geruchlosen Krystalle schmelzen bei 87°. *Op.*

Francis Edward Matthews. Einige Benzophenonderivate[1]). — *Benzophenonhexachlorid*, $C_6H_5Cl_6.CO.C_6H_5$. Man sättigt eine concentrirte Lösung von Benzophenon in Chloroform, die mit Wasser überschichtet ist, mit Chlor und läfst helles Tages- oder directes Sonnenlicht darauf einwirken. Nach dem Verschwinden des Chlors wird die Sättigung noch zweimal wiederholt. Es bildet sich dann eine weifse, krystallinische Abscheidung von Hexachlorid, dessen Reinigung durch Waschen mit Chloroform oder absolutem Alkohol und Krystallisiren aus Xylol geschieht. Farblose, durchscheinende Prismen oder Tafeln, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, doch wenig in kaltem Chloroform, Alkohol, Benzol. Schmelzp. 215°. In kochender, alkoholischer Lösung reducirt Zinkstaub zu Benzophenon. Bei langsamem Erwärmen sublimirt es; beim Erhitzen bis zur dunkeln Rothgluth zersetzt es sich unter Bildung von HCl, Benzoylchlorid, Trichlorbenzophenon und einem öligen Körper. Dasselbe *Trichlorbenzophenon*, $C_6H_2Cl_3.CO.C_6H_5$, entsteht bei Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Benzophenonhexachlorid unter Abspaltung von 3 Mol. HCl. Krystallisirt aus Aceton in hexagonalen Prismen; löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Schmelzp. 131°. Gleichzeitig wirkt alkoholisches Natron auch spaltend in (vermuthlich) folgendem Sinne: $C_6H_5Cl_6.CO.C_6H_5 + NaOH = C_6H_6Cl_6 + C_6H_5.COONa$, wobei das Hexachlorbenzol gleich weiter abgebaut wird zu 1:2:4-Trichlorbenzol. Nur das letztere wurde neben Benzoësäure und Trichlorbenzophenon nachgewiesen. — *m-Nitrobenzophenonhexachlorid*, $C_6H_5Cl_6.CO.C_6H_4.NO_2$, entsteht beim Lösen des Hexachlorids in warmer, rauchender Salpetersäure. Es bildet aus Aceton oder Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 159°. Löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei Behandlung mit alkoholischem Natron in der Wärme ergaben sich als Umwandlungsproducte: m-Nitrobenzoësäure, 1:2:4-Trichlorbenzol und *m-Nitrotrichlorbenzophenon*, $C_6H_2Cl_3.CO.C_6H_4.NO_2$. Letzteres krystallisirt aus Aceton in hexagonalen Tafeln, schmilzt bei 143° und löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Benzophenonhexachlorid wird von rauchender Schwefelsäure beim Erwärmen über seinen Schmelzpunkt leicht aufgenommen. Es resultirt eine *Sulfosäure*, deren *Baryumsalz*

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 426—432; Chem. News 77, 198.

der Formel $(C_6H_5Cl_6 . CO . C_6H_4 . SO_3)_2Ba + 7^1/_2 H_2O$ entspricht. Die freie Säure wurde nur als glasige Masse erhalten. — Die Zuführung von mehr als 6 Chloratomen zum Benzophenon gelang nicht. Versuche, an *Acetophenon* Chlor zu addiren, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Methylgruppe. *Wa.*

Arthur Lapworth. Sulfurirung von Benzophenon und Diphenylmethan[1]. — Städel[2] hat beim Verschmelzen von Benzophenondisulfosäure mit Aetzkali Parahydroxybenzoësäure erhalten, weshalb die Sulfosäure als Paraverbindung anzusprechen war. Im Gegensatz hierzu fand der Verfasser, dafs bei Sulfurirung des Benzophenons die Dimeta- oder (was weniger wahrscheinlich) Parametasäure entsteht. Er sulfurirte mit dem Zehnfachen an rauchender Schwefelsäure (15 Proc. SO_3) bei 90° und nahm die Kalischmelze bei möglichst niedriger Temperatur vor: es war lediglich Metahydroxybenzoësäure festzustellen. Er beschreibt folgende Verbindungen der *3,3'*- (oder *3,4'*-) *Benzophenondisulfosäure.* — Das *Baryumsalz*, $C_{13}H_8S_2O_7Ba$, löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser, gar nicht in Alkohol und Aceton. — *Ammonium-* und *Kaliumsalz* sind in Alkohol nicht löslich, leicht in Wasser. — Das *Säurechlorid*, $C_{13}H_8O(SO_2Cl)_2$, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff, wenig in Aether und Essigäther, aber leicht in Chloroform, heifser Essigsäure und Benzol. Die grofsen, durchsichtigen Krystalle gehören zum triklinen System oder bilden linsenförmige Tafeln. Schmelzp. 137 bis 138°. Beckmann[3] giebt 121,5 und 138° an. Verfasser vermuthet, dafs ein Fall von Dimorphismus vorliegt. Das *Sulfamid*, $C_{13}H_8O(SO_2NH_2)_2$, ist wenig löslich in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform, reichlich in Alkohol und Aceton. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet es dünne, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 157°. Das *Anilid*, $C_{13}H_8O(SO_2NHC_6H_5)_2$, unlöslich in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform. Löst sich gut in Essigäther, Aceton und heifsem Alkohol. Die glänzenden, durchscheinenden Krystalle werden bei 167° undurchsichtig und schmelzen bei 177 bis 178°. — Das *Piperidid*, $C_{13}H_8O(SO_2NC_5H_{10})_2$, verhält sich wie voriges gegenüber Lösungsmitteln. Die Lösung in heifsem Alkohol gesteht beim Erkalten zur Gallerte, die bei Zusatz eines Piperididkrystalles oder beim Reiben der Gefäfswandung sich zum Krystallbrei umwandelt. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung bilden sich rechteckige Tafeln, die an den Kanten charakteristische Aushöhlungen zeigen.

---

[1] Chem. Soc. J. 73, 402—409; Chem. News 77, 210. — [2] Ann. Chem. 194, 314; JB. f. 1878, S. 628 ff. — [3] Ber. 8, 992.

Aus Essigäther entstehen monokline Prismen. Schmelzp. 168°. — Keine der beschriebenen Verbindungen bildet mit Hydroxylamin ein Oxim. — Bei der Sulfurirung von Diphenylmethan mittelst rauchender Schwefelsäure erhält man um so gröfsere Ausbeute an Diparasäure[1]), wenn man das Gemisch längere Zeit (zwei Tage bei 80 bis 90° C.) stehen läfst. — *Diphenylmethan-4, 4'-disulfosäurechlorid*, $C_{13}H_{10}(SO_2Cl)_2$, löst sich leicht in Chloroform und Essigäther. Glänzende Prismen vom Schmelzp. 124°. Das zugehörige *Anilid* und *Piperidid* schmelzen bei 178° bezw. 171 bis 172°; das letztere löst sich wenig in Alkohol und Essigäther, gut in Aceton. — Wirkt Chlorsulfonsäure in zwiefachem Molekularverhältnifs auf Diphenylmethan ein, so entsteht, wie mit rauchender Schwefelsäure, ein Gemisch von Di- und Monosulfosäuren, aber auch *Diphenylmethanorthosulfon*, $C_6H_4<{}^{CH_2}_{SO_2}>C_6H_4$, welches aus Chloroform und Essigsäure, worin leicht löslich, in gelblichen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 169 bis 170°. Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat führte zu dem entsprechenden, von Städel beschriebenen Benzophenonsulfon[2]). *Wa.*

E. Grimaux. Ueber einige Derivate des Tetramethyldiamidobenzophenons[3]). — Um den Einflufs der Einführung von Brom und der Nitrogruppe in das Tetramethylbenzophenon bei der Farbstoffbildung dieses Körpers kennen zu lernen, hat Verfasser diese Derivate dargestellt. Löst man das Keton in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure, giebt 2 Mol. Salpeter hinzu, so bildet sich das *Dinitrotetramethyldiamidobenzophenon*, $CO[C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2]_2$. Die orangefarbigen Krystalle schmelzen bei 165 bis 166°. Die Nitrogruppen stehen wahrscheinlich zur Amidogruppe in m-Stellung. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht eine unkrystallisirbare Base, die bei 66 bis 69° schmilzt und ein krystallisirtes Pikrat liefert. Das *Dibromtetramethyldiamidobenzophenon*, $CO[C_6H_3BrN(CH_3)_2]_2$, stellt man in Chloroformlösung dar. Die glänzenden Prismen schmelzen bei 130 bis 131°. Es zeigt sich, dafs die Einführung von Brom und der Nitrogruppe für die aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon darzustellenden Farbstoffe ohne Vortheil ist. *Op.*

K. Auwers und H. Czerny. Zur Kenntnifs der Beckmann'schen Umlagerung[4]). — Behandelt man Oxime aromatischer o-Amidoketone mit Beckmann'schem Gemisch — Eisessig und

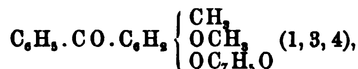
[1]) Vgl. Doer, Ber. 5, 796. — [2]) Vgl. auch: Graebe u. Schultess, Ann. Chem. 263, 10; JB. f. 1891, S. 1526 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 608—610; Compt. rend. 126, 1117—1118. — [4]) Ber. 31, 2692—2698.

Salzsäuregas —, so entstehen, wie Auwers und von Meyenburg[1]) gezeigt haben, Verbindungen, die als Acetylverbindungen von Isindazolen aufgefafst werden können. Verfasser studierten das Verhalten der o-Oxyketone, von denen zu erwarten war, dafs sie analog in Indoxazene sich überführen lassen würden. Das *o-Oxy-m-methylbenzophenon* entsteht, wenn man p-Kresoläther mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung behandelt und das Reactionsproduct mit Aluminiumchlorid verseift. Das Keton bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 83 bis 83,5°. Das Oxim, $C_{14}H_{13}NO_2$, entsteht beim mehrstündigen Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin. Die weifsen Nadeln schmelzen bei 126 bis 128,5°. Wurde dieses Oxim in 10 Thln. der Beckmann'schen Mischung gelöst und Salzsäuregas eingeleitet, so bildeten sich weifse Nadeln vom Schmelzp. 104°. Bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° entstand als Spaltungsproduct Benzoësäure und *3-Amido-p-kresol*. Aus letzterer Verbindung liefs sich die Verbindung vom Schmelzp. 104° wieder erhalten, wenn man Amidokresol mit der dreifachen Menge Benzoylchlorid übergofs. Es bildete sich die Dibenzoylverbindung des *3-Amido-p-kresols*, $C_{21}H_{17}NO_3$, die bei 190 bis 191° schmilzt und durch Natronlauge in das Monobenzoylderivat — ebenfalls vom Schmelzp. 191° — sich verwandelt. Erhält man ein Gemisch der Mono- und Dibenzoylverbindung einige Minuten im Sieden, so entsteht ein Körper, der ebenfalls bei 104° schmilzt und mit der oben erwähnten Verbindung identisch ist. Der Körper vom Schmelzp. 104° ist das *Benzenyl-3-amido-p-Kresol*, $C_{14}H_{11}NO$. Erhitzt man das Oxim und frisch geschmolzenes Chlorzink im Schwefelsäurebad, so entsteht neben der Benzenylverbindung das *Anilid* der *4-Oxy-m-toluylsäure*, $C_{14}H_{13}O_2$, das schon von Bargioni dargestellt ist. Es zeigt den Schmelzp. 158 bis 159°. Beim Erhitzen der Verbindung im Rohre auf 140 bis 150° mit concentrirter Salzsäure entsteht 4-Oxy-m-toluylsäure, wodurch ebenfalls die Constitution der Verbindung vom Schmelzp. 158 bis 159° klargestellt ist. Fügt man zu einer Auflösung des Oxims in Aether unter Eiskühlung Phosphorpentachlorid zu, so bildet sich neben der Benzenylverbindung und dem Anilid der *4-Oxy-p-toluylsäure* noch ein saurer Phosphorsäureester des Anilids, $C_{14}H_{14}NPO_5$. Wurde das *Oxymethylbenzophenonoxim* mit Phosphorpentoxyd auf 99° erwärmt oder mit entwässertem Kupfersulfat auf 140° erhitzt oder allein bei 310° destillirt, immer

[1]) JB. f. 1891, S. 1087 ff.; f. 1896, S. 1701.

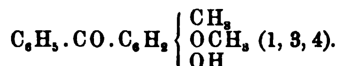
entstand die Benzenylbase. Es zeigt sich also, dafs die o-Oxyketone sich nicht wie die o-Amidoketone verhalten. Die o-Oxyketone erleiden stets die Beckmann'sche Umlagerung. *Op.*

Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons. IV. Mittheilung [1]). — Verfasser gewann zunächst aus Benzoylchlorid und Kreosolnatrium Benzoylkreosol und aus letzterem (1 Thl.) durch Einwirkung von Benzoylchlorid (1,58 Thle.) bei Gegenwart von Chlorzink (1 Thl.) *Benzoylbenzokreosol*,



$$C_6H_5.CO.C_6H_2\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OC_7H_5O\end{cases}(1,3,4),$$

weifse Krystalle vom Schmelzp. 95 bis 96°. Durch Behandlung der Verbindung mit alkoholischem Natron entsteht das *Benzokreosol*,



$$C_6H_5.CO.C_6H_2\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}(1,3,4).$$

Bildet weifse, glänzende Krystalle, die bei 150° C. schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser in Wasser, leicht löslich sind. Die Lösung in Natronlauge ist intensiv gelb gefärbt. — Durch Erwärmen von 2 Thln. Benzokreosol mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid und 1,5 Thln. wasserfreiem Natriumacetat im Oelbade wurde das *Acetylbenzokreosol* erhalten. Aus Alkohol weifse Krystalle vom Schmelzp. 77,5° C. — Einwirkung von 8 Thln. Jodmethyl auf 5 Thle. Benzokreosol, welches unter Zusatz von 2,5 g Aetzkali in 12 ccm Methylalkohol gelöst war, führte zum *Methylbenzokreosol*, einer dicken, farblosen Flüssigkeit. — In Form einer vorläufigen Mittheilung erwähnt der Verfasser, dafs er in gleicher Weise aus Benzoyl-m-kresol und Benzoylchlorid *Benzoylbenzo-m-kresol* vom Schmelzp. 162° erhalten hat. Das freie Phenol, das *Benzo-m-kresol*, schmilzt bei 128° C. *Wa.*

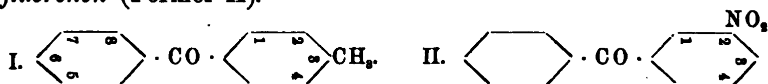
Georg Heyl. Ueber Oxydiphenylenketon [2]). — *o-o-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 188°) verwandelt sich durch Reduction mit Eisenpulver und Eisessig in *o-o-Diamidobenzophenon* (Schmelzp. 132 bis 133°). Als Nebenproduct der Reduction entsteht das *o-o-Nitroamidobenzophenon*, lange, braungelbe Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 150°. Von Derivaten des o-o-Diamidobenzophenons wurden dargestellt: *Diacetverbindung*, $(C_2H_3O)NH.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$, schwach grünliche, durchsichtige, derbe Krystalle vom Schmelzp. 154°. *o-o-Dijodbenzophenon*, $C_6H_4J.CO.C_6H_4J$, weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 106 bis 107°. *Feste Diazo-*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 283—290; vgl. JB. f. 1896, S. 1429; f. 1897, S. 2170 ff. — [2]) Ber. 31, 3033—3035.

verbindung, $SO_4H.N:N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N:N.SO_4H$, weifse Nädelchen, verpufft beim Erhitzen, zersetzt sich bei 111 bis 112° unter Stickstoffentwickelung, giebt mit α-Naphtol schöne Carmoisinrothfärbung. Aus dem mittelst Aethylnitrit gewonnenen Diazoproduct des o-o-Diamidobenzophenons wurden durch Zersetzen mit heifsem Wasser *Xanthon* und *Oxydiphenylenketon* erhalten, die durch ihr Verhalten zu Alkalien zu trennen sind. *Reines Oxydiphenylenketon*, $C_6H_4\overset{CO}{-}C_6H_3.OH$, bildet gelbe Nadeln, Schmelzp. 115°. Dasselbe wurde durch die folgenden Derivate charakterisirt: *Oxim*, schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmelzp. 169 bis 170°. *Hydrazon*, goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 173 bis 174°. *Acetylverbindung*, weifse Blättchen oder Nadeln, Schmelzp. 130 bis 131°. *Benzoylverbindung*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 128 bis 129°. *Benzylverbindung*, gelbliche Nadeln, Schmelzp. 93 bis 94°. *Methylverbindung*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 141,5 bis 142,5°. *Aethylverbindung*, hellgelbe Blättchen, Schmelzp. 99 bis 100°. *Phenylcarbaminsäureester des Oxydiphenylenketons*, $C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_3\overset{CO}{—}C_6H_4$, gelbe, seideglänzende Nädelchen, Schmelzp. 148 bis 149°. Die Kalischmelze des Oxydiphenylenketons liefert *o-Phenylsalicylsäure*, $C_6H_5.C_6H_3(OH).COOH$, vom Schmelzp. 159°, welche der Salicylsäure sehr ähnelt. Die Lösungen beider Säuren werden durch Eisenchlorid violett, durch Kupfersulfat grün gefärbt. o-Phenylsalicylsäure löst sich in kalter Schwefelsäure mit tief weinrother Farbe auf und erleidet dabei rasch innere Condensation unter Rückbildung von Oxydiphenylenketon. Salicylsäure, in Soda gelöst, giebt mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt intensive Rothfärbung, während o-Phenylsalicylsäure, analog behandelt, keine Farbenveränderung zeigt. Von Salzen der o-Phenylsalicylsäure wurden das Silbersalz und das Kaliumsalz dargestellt. *Methylester*, $C_6H_5.C_6H_3(OH).COOCH_3$, bis jetzt nur als Flüssigkeit erhalten. *Aethylester*, $C_6H_5.C_6H_3(OH).COOC_2H_5$, weifse Blättchen, Schmelzp. 46 bis 47°. *o-Phenylmethylsalicylsäure*, $C_6H_5.C_6H_3(OCH_3).COOH$, durch Aufspaltung des Methoxyldiphenylenketons erhalten, flüssig, Silbersalz analysirt. *o-Phenyläthylsalicylsäure*, $C_6H_5.C_6H_3(OC_2H_5).COOH$, analog aus Aethoxyldiphenylenketon gewonnen, flüssig, Silbersalz analysirt. Durch Reduction des Oxydiphenylenketons entsteht eine Substanz, welche weifse Nadeln vom Schmelzp. 201 bis 201,5° bildet und wahrscheinlich den *Oxyfluorenalkohol*, $C_6H_4\overset{CH(OH)}{—}C_6H_3(OH)$, darstellt. *Min.*

Fritz Ullmann und Ed. Mallet. Ueber einige Fluorenonderivate[1]). — Analog der Synthese des Fluorenons aus o-Aminobenzophenon durch salpetrige Säure haben Verfasser das 3-Methylfluorenon und das 2-Nitrofluorenon dargestellt. — *3-Methylfluorenon*, $C_{14}H_{10}O$ (Formel I), wird neben o-Oxyphenyl-p-tolylketon durch Diazotiren von o-Aminophenyl-p-tolylketon und Erwärmen der Diazolösung erhalten; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 66,5° (corr.), ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser, aber flüchtig mit Wasserdampf. — *2-Nitrofluorenon* (Formel II).



Das durch Condensation des Chlorids der Nitrochlorbenzoësäure, $\overset{[1]}{CO_2}H.C_6H_3.\overset{[2]}{Cl}.\overset{[6]}{NO_2}$, mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Nitrochlorbenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_3\overset{[2]}{Cl}.\overset{[5]}{NO_2}$, verwandelt sich beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Nitroaminobenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_3(\overset{[2]}{NH_2})(\overset{[5]}{NO_2})$. Letzteres liefert beim Diazotiren und nachfolgendem Erhitzen der Lösung als Hauptproduct 2-Nitrofluorenon, als Nebenproduct Nitrooxybenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_3(\overset{[2]}{OH})(\overset{[5]}{NO_2})$. Das *Nitrochlorbenzophenon*, $C_{13}H_8O_3NCl$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 86° (corr.), ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Das *Nitroaminobenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, bildet grofse, gelbrothe Prismen von blauem Reflex, schmilzt bei 161,5° (corr.) und löst sich leicht in Alkohol und Eisessig in der Wärme auf. Das aus dem Nitroaminobenzophenon erhaltene 2-Nitrofluorenon schmilzt bei 218,5° und ist mit dem von Schultz durch Nitriren von Fluorenon erhaltenen Product identisch. Das *Nitrooxybenzophenon*, $C_{13}H_9O_4N$, wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man das Nitrochlorbenzophenon mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser im Rohr auf 150 bis 160° erhitzt; es scheidet sich aus Alkohol in weifsen, glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 124 bis 124,5° ab. *Min.*

J. Tambor und F. Wildi. Ueber stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzalacetophenons[2]). — Das Benzalacetophenon addirt

[1]) Ber. 31, 1694—1696. — [2]) Daselbst, S. 349—354.

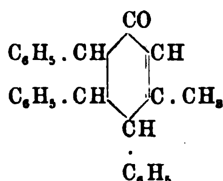
nach den Untersuchungen der Verfasser Ammoniak und primäre aromatische Amine; die Anlagerung geht bereits in der Kälte mit oder meistentheils ohne Alkalizusatz vor sich. Es gelang aber nicht, rein aromatische secundäre oder gemischte secundäre Basen anzulagern. Mit Ammoniak, Nitrotoluidin, ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:5$), Nitranilinen und α-Naphtylamin erhält man Verbindungen aus 2 Mol. Keton und 1 Mol. Base; hingegen verbinden sich gleiche Moleküle des Ketons mit Anilin, Paratoluidin und β-Naphtylamin. — *Dibenzalacetophenonamin*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).NH.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$, aus Benzalacetophenon und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 163°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und wird beim Destilliren in seine Componenten gespalten. Das *Acetylderivat*, $C_{32}H_{29}O_3N$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 149°. *Dibenzalacetophenonnitrotoluidin*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_3.N[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$, aus Benzalacetophenon, Nitrotoluidin und Natronlauge dargestellt, scheidet sich aus Eisessig in kleinen, gelben Nädelchen vom Schmelzp. 203° aus, ist in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig leicht, in Methyl- und Aethylalkohol schwer löslich, in Aether und Ligroin unlöslich. — *Dibenzalacetophenon-o-nitranilin*, $NO_2.C_6H_4.N[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$, löst sich leicht in kochendem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Methylalkohol und Aether und krystallisirt aus Eisessig in hellrothen Nädelchen vom Schmelzp. 243°. — *Dibenzalacetophenon-m-nitranilin*, $C_{36}H_{30}O_4N_2$, ist ein gelb gefärbtes Pulver, schmilzt bei 238 bis 240° unter Gasentwickelung und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. — *Dibenzalacetophenon-p-nitranilin*, $C_{36}H_{30}O_4N_2$, krystallisirt aus Essigsäure in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 251 bis 252°. — *Dibenzalacetophenon-α-naphtylamin*, $C_{10}H_7.N[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$, aus Benzalacetophenon, α-Naphtylamin und Natronlauge in alkoholischer Lösung erhalten, krystallisirt aus heifsem Eisessig in grünlichen Prismen vom Schmelzp. 180°, ist in Chloroform und Benzol löslich, in Aether und Aethylalkohol wenig, in Ligroin und Methylalkohol unlöslich. — *Benzalacetophenonanilin*, $C_6H_5.NH.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$, aus Benzalacetophenon und Anilin in alkoholischer Lösung gewonnen, krystallisirt aus siedendem Benzol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 175°, spaltet sich bei der Destillation in die Componenten und wird von den meisten Lösungsmitteln in der Wärme aufgenommen, in Ligroin, Aether und Holzgeist ist es unlöslich. — *Benzalacetophenon-p-toluidin*, $C_{22}H_{21}ON$, krystallisirt aus Alkohol

in weifsen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 172°. — *Benzalacetophenon-β-naphtylamin*, $C_{25}H_{21}ON$, aus Benzalacetophenon, β-Naphtylamin und Natronlauge erhalten, krystallisirt aus kochendem Benzol in Nädelchen vom Schmelzp. 200°. *Min.*

Guido Goldschmiedt und Gustav Knöpfer. Condensationen mit Phenylaceton. [II. Abhandlung] [1]). — Die Verfasser haben ihre Untersuchungen über die aus Phenylaceton und Benzaldehyd früher [2]) erhaltenen Condensationsproducte fortgesetzt. Das bei der Condensation mit Salzsäure entstehende *Keton*, $C_{16}H_{15}OCl$, welches die Verfasser als *Chlorbenzylphenylaceton* bezeichnen, giebt beim Erhitzen das Keton $C_{16}H_{14}O$ vom Schmelzp. 53° und bei der Destillation mit Kalk Stilben; in kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorketon farblos auf. Es giebt ein *Oxim*, $C_{16}H_{15}ON$, welches in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 153° krystallisirt. Durch Erwärmen des Chlorketons mit Cyankalium in alkoholischer Lösung entsteht ein *Cyanür*, $C_{17}H_{15}ON$ (Nadeln), vom Schmelzp. 193°. Das bereits beschriebene *Keton*, $C_{16}H_{14}O_4$, vom Schmelzp. 53° destillirt auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver, smaragdgrüner Farbe, giebt kein Bromadditionsproduct und reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung eines Körpers vom Schmelzp. 153°, welcher mit dem aus Chlorbenzylphenylaceton entstehenden Oxim identisch ist. Das bei 71° schmelzende *Keton*, $C_{16}H_{14}O$, welches, wie früher gezeigt wurde, bei der Condensation mit verdünnter Kalilauge entsteht, ist unzersetzt destillirbar; die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen roth und fluorescirt sehr stark grün. Das *Dibromid* des Ketons, $C_{16}H_{14}OBr_2$, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 93°. Das früher als Nebenproduct erhaltene *Triphenyltetrahydro-γ-pyron* entsteht als überwiegendes Hauptproduct der Reaction, wenn man auf Phenylaceton überschüssigen Benzaldehyd bei Gegenwart von Kalilauge einwirken läfst. Das bei 154° schmelzende Pyronderivat zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure in Benzaldehyd und das ungesättigte Keton vom Schmelzp. 71°; letzteres bildet beim Behandeln mit Benzaldehyd und Kalilauge das γ-Pyronderivat zurück; unter den gleichen Umständen giebt das bei 51° schmelzende Isomere kein Pyronderivat. Die Zusammensetzung des bereits in der ersten Abhandlung erwähnten, aus Phenylaceton und Benzaldehyd er-

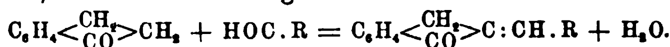
[1]) Monatsh. Chem. 19, 406—426. — [2]) Daselbst 18, 437; JB. f. 1897, S. 2159 ff.

haltenen Körpers vom Schmelzp. 175° entspricht der Formel $C_{41}H_{38}O_3$. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung: $3\,C_9H_{10}O + 2\,C_7H_6O = C_{41}H_{38}O_3 + 2\,H_2O$. Der Körper, welcher als *Dibenzaltriphenylaceton*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)(COC_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$, betrachtet wird, löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die gelbe Lösung färbt sich beim Erwärmen rubinroth. Bei einem Condensationsversuch durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd erhielten die Verfasser einen krystallinischen, destillirbaren Körper vom Schmelzp. 140°, welcher nach der Gleichung: $2\,C_9H_{10}O + C_7H_6O = C_{23}H_{22}O + 2\,H_2O$ entsteht und wahrscheinlich *(3, 4, 5, 6)-Methyltriphenyl-Δ_2-keto-R-hexen* von der Constitution



darstellt. Das Keton liefert ein *Oxim*, $C_{23}H_{23}ON$, vom Schmelzp. 204°. — *Condensationen mit Dibenzylketon.* Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein molekulares Gemenge von Dibenzylketon und Benzaldehyd erhält man das *Salzsäureadditionsproduct des Benzaldibenzylketons*, $C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$, welches Krystalle vom Schmelzp. 143° bildet und beim Erhitzen auf 230° Stilben und Phenylessigsäure liefert. Der Körper wird als *Chlorbenzyldibenzylketon* bezeichnet. Der Kohlenwasserstoff, welcher, wie in der ersten Abhandlung mitgetheilt wurde, bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Lösung von Phenylaceton und Benzaldehyd in Eisessig entsteht, hat sich als Stilben erwiesen. *Min.*

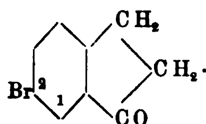
W. Klobski und St. v. Kostanecki. Ueber Oxybenzalbromindanone[1]). — Ebenso wie das Pseudoindoxyl, das Cumaranon und das Indandion, vermag auch das Indanon mit Aldehyden unter Wasseraustritt und Bildung von ungesättigten Ketonen zu reagiren, nach der Gleichung:



$$C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH_2 + HOC.R = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH.R + H_2O.$$

Zu ihren Untersuchungen wählten Verfasser das von v. Miller und Rohde durch Erhitzen von p-Bromhydrozimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure dargestellte *2-Bromindanon*,

[1]) Ber. 31, 720—726.



Durch Behandeln der alkoholischen Lösung des 2-Bromindanons und des Benzaldehyds mit 10 proc. Natronlauge bildet sich das *2-Brombenzalindanon*, $C_{16}H_{11}OBr$, welches aus Alkohol oder Eisessig in weifsen, feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 163° krystallisirt. — *2'-Oxy-2-brombenzalindanon*, $C_{16}H_{11}O_2Br$, aus Bromindanon und Salicylaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge erhalten, krystallisirt aus Alkohol in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 220° verkohlen; das schwer lösliche Natriumsalz bildet hellrothe Krystalle. Das *Acetylderivat*, $C_{18}H_{13}O_3Br$, bildet weifse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 142°. — *3'-Oxy-2-brombenzalindanon*, $C_{16}H_{11}O_2Br$, aus m-Oxybenzaldehyd und Bromindanon dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 239°. Das *Acetylderivat*, $C_{18}H_{13}O_3Br$, ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 173 bis 174°. — *4'-Oxy-2-brombenzalindanon*, $C_{16}H_{11}O_2Br$, wird erhalten, wenn man p-Oxybenzaldehyd und 2-Bromindanon in Alkohol löst, ein Drittel des Volumens der Lösung an rauchender Salzsäure zusetzt und kurze Zeit am Rückflufskühler erhitzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ein hellgelbes Krystallpulver, das aus kleinen Nädelchen besteht; es schmilzt bei 252°, löst sich in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe und liefert ein orange gefärbtes Natronsalz. Das *Acetylderivat*, $C_{18}H_{13}O_3Br$, krystallisirt aus Eisessig in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 226 bis 227°. — *3',4'-Dioxy-2-brombenzalindanon*, $C_{16}H_{11}O_3Br$, bildet sich aus Bromindanon und Protocatechualdehyd bei Gegenwart von Natronlauge, krystallisirt aus Alkohol in bräunlichgelben Nadeln vom Schmelzp. 279 bis 280° und löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe. Es ist ein Beizenfarbstoff; die Thonerdebeize wird gelb bis hellorange gefärbt. Es wird viel leichter und in sehr guter Ausbeute durch Kochen der alkoholischen Lösung der Componenten mit starker Salzsäure erhalten. Das *Diacetylderivat*, $C_{20}H_{15}O_5Br$, krystallisirt aus Eisessig in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 153°. — *3',4'-Dioxy-2-brombenzalindanon-3'-methyläther*, $C_{17}H_{13}O_3Br$, entsteht durch Paarung von Vanillin mit dem 2-Bromindanon bei Gegenwart von Salzsäure, krystallisirt aus Pyridin-Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 254 bis 255°, liefert ein schwer lösliches Natronsalz und ein *Acetylderivat*, $C_{19}H_{15}O_4Br$, welches aus Eis-

essigalkohol in weifsen, compacten Kryställchen vom Schmelzp. 201 bis 202° krystallisirt. — *3',4'-Dioxy-2-brombenzalindanonmethylenäther*, $C_{17}H_{11}O_3Br$, wird aus Piperonal und 2-Bromindanon bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge erhalten und krystallisirt aus Eisessigalkohol in glänzenden, strohgelben Nadeln vom Schmelzp. 223 bis 224°. — Die Oxybrombenzalindanone unterscheiden sich von dem Oxybenzalindandionen durch ihre Beständigkeit gegen Alkali, sie gleichen darin den Oxybenzalcumaranonen. Alle drei Körperklassen zeigen grofse Aehnlichkeit mit einander in ihren Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure; analoge Färbungen geben die Oxybenzalacetophenone. Die Farbstoffe, welche das Doppelchromophor, CO.C:C, besitzen, weisen grofse Aehnlichkeit unter einander auf, gleichgültig ob die Gruppe CO in einer Seitenkette steht (streptostatisch ist, I), oder ob sie einem fünfgliederigen Ringe angehört (cyklostatisch ist, II. bis IV). Den Farbstoffen, die sich von folgenden Chromogenen ableiten:

I. $C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_5$ Benzalacetophenon,

II. $C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$ Benzalcumaranon,

III. $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_5$ Benzalindanon,

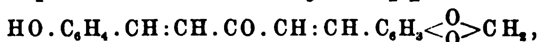
IV. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_5$ Benzalindandion,

ertheilt das streptostatische Chromophor, C:C, den Charakter, und es ist wahrscheinlich, dafs sich diesen Farbstoffen auch die von dem bereits bekannten Benzalindoxyl, $C_6H_4<^{NH}_{CO}>C:CH.C_6H_5$, derivirenden Farbstoffe eng anschliefsen werden. *Min.*

St. v. Kostanecki und D. Maron. Ueber das 2-Oxydibenzalaceton [1]. — Die Verfasser beschreiben einige Farbstoffe mit dem complexen Chromophor, C:C.CO.C:C, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf ein aus dem Aceton dargestelltes ungesättigtes Keton, $R.CH:CH.CO.CH_3$, entstehen, nach der allgemeinen Gleichung: $R.CH:CH.CO.CH_3 + HOC.R' = R.CH:CH.CO.CH:CH.R' + H_2O$. Die erhaltenen Ketone wurden auf ihr Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure und nachherigem Wasserzusatz geprüft. *Benzalpiperonalaceton*, $C_{18}H_{14}O_3$, wird durch Einwirkung von Piperonal auf Benzalaceton oder durch Paarung des Benzaldehyds mit Piperonalaceton erhalten und bildet gelbe Krystallkrusten (aus Alkohol) vom Schmelzp. 115°; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit fuchsinrother Farbe auf, bei Zusatz von Wasser entsteht ein dunkel gefärbter Nieder-

[1] Ber. 31, 726—730.

schlag. — *2-Oxydibenzalaceton*, $HO.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$, entsteht durch Condensation von 2-Oxybenzalaceton mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge, krystallisirt aus Benzol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 139°; mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine gelblichrothe Lösung, die auf Wasserzusatz einen rothen Niederschlag giebt. Die alkalischen Lösungen des 2-Oxydibenzalacetons sind tiefer gefärbt, als diejenigen der beiden isomeren o-Oxybenzalacetophenone, so dafs das eine Chromophor mehr auch hier auf die Nüance von demselben Einflufs ist, wie ihn Haller und Kostanecki bei der Untersuchung der Farbstoffe mit dem complexen Chromophor CO.C:C.C:C gefunden haben. Das *Acetylderivat des 2-Oxydibenzalacetons*, $C_{19}H_{16}O_3$, krystallisirt aus Alkohol in sehr schwach gelben Nadeln vom Schmelzp. 72 bis 73°. — *2-Oxybenzalpiperonalaceton*,



$$HO.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2,$$

aus 2-Oxybenzalaceton und Piperonal, krystallisirt aus viel Benzol in kleinen, gelben Kryställchen vom Sehmelzp. 168° und löst sich in Alkalien mit gelblichrother, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe; aus der letzteren Lösung fällt auf Wasserzusatz ein dunkelvioletter Niederschlag, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst. Das *2-Acetoxybenzalpiperonalaceton*, $C_{20}H_{16}O_5$, krystallisirt aus Eisessigalkohol in bernsteingelben, körnigen Krystallen vom Schmelzp. 144 bis 145°. Das *2-Aethoxybenzalpiperonalaceton*, $C_{20}H_{18}O_4$, entsteht durch Kochen des 2-Oxybenzalpiperonalacetons in alkoholischer Lösung mit Kalihydrat und Aethyljodid und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 90°; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe; Wasser erzeugt einen schmutzigvioletten Niederschlag. *Min.*

D. Vorländer und F. Wilcke. Dibenzaldiäthylketon [1]). — Zur Darstellung des *Dibenzaldiäthylketons*, $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO.C(CH_3):CH.C_6H_5$, löst man 25 g Dimethyldiphenyltetrahydropyron,



$CH_3.CH.CO.CH.CH_3$



$C_6H_5.CH\ .\ O\ .\ CH.C_6H_5$,

in 100 ccm Eisessig, erhitzt zum Kochen und leitet etwa zwei Stunden lang trockenen Chlorwasserstoff durch die Lösung, welche dann, abgekühlt und mit Chlorwasserstoff gesättigt, vier Tage stehen bleibt. Man giefst die Lösung in das 20fache Volumen Wasser, kocht das ausfallende Reactionsproduct mit einer Mischung von

---

[1]) Ber. **31**, 1886—1888.

Methylalkohol und Wasser (2:1) aus, filtrirt und verdünnt das Filtrat mit Wasser. Man erhält so 20 g Keton. Es krystallisirt aus wasserhaltigem Methylalkohol in farblosen Tafeln oder Blättchen vom Schmelzp. 122°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Petroläther. Das *Tetrabromid des Dibenzaldiäthylketons* entsteht in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur; Schmelzpunkt nach vorhergehender Zersetzung gegen 180° unter Gasentwickelung; scheidet sich auf Zusatz von Methylalkohol zu einer Lösung in wenig Benzol in Form rhomboëder-ähnlicher Krystalle aus; leicht löslich in Chloroform, weniger in Aether. Eine *Hydroxylaminverbindung*, $C_{19}H_{19}ON$, entsteht aus Benzaldiäthylketon und freiem Hydroxylamin in kochender, alkoholischer Lösung; sie krystallisirt aus Weingeist in Tafeln. Schmelzp. 157 bis 159°. *Min.*

C. Graebe. Ueber Benzoingelb[1]). — Durch Condensation von Benzoin mit Gallussäure entsteht nach den Beobachtungen von R. Bohn (vgl. D. R.-P. Nr. 95739) ein gelber, als *Benzoingelb* bezeichneter Beizenfarbstoff, welcher durch 24 stündiges Durchrühren der in Schwefelsäure von 66° Bé. gelösten Materialien bei 0 bis 5° dargestellt wird. Aus den Analysen des Verfassers hat sich ergeben, dafs das Benzoingelb, $C_{21}H_{12}O_4$, aus 1 Mol. Benzoin und 1 Mol. Gallussäure unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser entsteht; es enthält zwei Hydroxyle und ist, wie das Verhalten gegen Zinkstaub zeigt, ein Derivat des Anthracens. Nach Verfasser kommt dem Benzoingelb die Formel

C_6H_5
C–O
C — OH
—CO— OH

zu. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, krystallisirt aus einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure in gelben Nadeln, zersetzt sich bei etwa 250° unter Verkohlung und Sublimation von etwas Essigsäure, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz, sehr schwer in Natriumcarbonat mit gelber, leicht in Natronlauge mit rother Farbe. Das *Acetylderivat*, $C_{21}H_{10}O_4(COCH_3)_2$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 237° und ist in Alkohol und Essigsäure leichter löslich als das Benzoingelb. Das Bleisalz des Benzoin-

[1]) Ber. 31, 2975—2979.

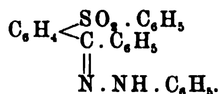
gelbs, $C_{21}H_{10}O_4Pb$, ist ein rother, in Alkohol und Wasser unlöslicher Niederschlag. Benzoingelb liefert beim Glühen mit Zinkstaub als einziges festes Product Anthracen, beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. ein Gemisch von annähernd gleichen Theilen Benzoësäure und Phtalsäure; beim Schmelzen mit Aetznatron zersetzt sich der Farbstoff oberhalb 200° unter Bildung von Benzoësäure. Mit Brom giebt das in Chloroform suspendirte Benzoingelb ein *Dibromid*, $C_{21}H_{12}O_4Br_2$, welches nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig bei 221 bis 222° unter Zersetzung schmilzt und sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Das Benzoingelb reagirt nicht mit Hydroxylamin; beim Kochen mit Nitrobenzol oder mit Naphtalin giebt das Benzoingelb die Verbindung $C_{21}H_{10}O_3$, welche sich in feinen, gelbbraunen Nadeln abscheidet. Sie ist in Alkalien unlöslich, in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, nur Phenol löst sie beim Kochen etwas mit orangerother Farbe; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe und sehr intensiv rother Fluorescenz. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung gelber und gelbbrauner Farbstoffe aus Benzoin. [D. R.-P. Nr. 95739][1]). — Gelbe Farbstoffe erhält man bei der Condensation von Benzoin mit aromatischer Oxycarbonsäure, wie Gallussäure oder symmetrischer Dioxybenzoësäure, in schwefelsaurer Lösung. Die neuen Körper geben auf chromgebeizter Wolle sehr walkechte Färbungen. *Min.*

Anhang. Sulfone. — Lyman C. Newell. Parabenzoyldiphenylsulfon und verwandte Verbindungen[2]). — Beckurts und Otto haben früher[3]) nach Friedel-Crafts aus Toluol und Benzolsulfochlorid das *p-Tolylphenylsulfon*, $C_6H_4<{CH_3 \atop SO_2.C_6H_5}$, hergestellt. Der Verfasser ging zur Gewinnung desselben vom p-Toluolsulfochlorid aus, von dem 4 Thle. in der gleichen Gewichtsmenge warmen Benzols gelöst und dann bei etwa 75° C. nach und nach mit 3 Thln. Aluminiumchlorid versetzt wurden. Die Ausbeute an Sulfon (Schmelzp. 124 bis 125° C.) war 95 Proc. der Theorie. Um den Körper in *p-Phenylsulfobenzoësäure*, $C_6H_4<{COOH \atop SO_2.C_6H_5}$, überzuführen, wurden 5 Thle. in möglichst wenig warmem Eisessig gelöst und im Kolben (mit Rückflufskühler) bis

[1]) Patentbl. 19, 108. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 302—318. — [3]) Ber. 11, 2068; auch JB. f. 1878, S. 859.

nahe zum Sieden erhitzt; portionsweise wurde hierzu eine Lösung von 8 Thln. Chromsäure in gleichfalls möglichst geringer Menge kaltem Eisessig eingetragen. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in dünnen, weifsen Prismen. Schmelzp. 273° (uncorr.); Michael und Adair gaben ihn zu etwa 300° an [1]). — *p-Phenylsulfobenzoësaures Calcium*, $(C_{13}SO_4H_9)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$, bildet aus Wasser feine, weifse Nadeln. — Das *Baryumsalz*, $(C_{13}SO_4H_9)_2Ba + \frac{1}{4}H_2O$, krystallisirt aus Wasser ebenfalls in feinen, weifsen Nadeln; das *Natriumsalz*, $C_{13}SO_4H_9Na + \frac{1}{4}H_2O$, aus Alkohol in gleicher Form. — Durch langsames Erhitzen eines Gemisches von gleichen Theilen der Säure und PCl_5 bis auf 200° entsteht das *p-Phenylsulfobenzoylchlorid*, $C_6H_4<^{CO.Cl}_{SO_2.C_6H_5}$; krystallisirt aus Petroläther in feinen, glänzenden Tafeln, aus Benzol (bei langsamem Abdunsten) in dünnen Rhomboëdern. Schmelzp. 145,2 bis 145,8° C. — Das *Amid* schmilzt bei 242 bis 243° (uncorr.); aus Alkohol scheidet es sich in dünnen, nadelförmigen Krystallen ab. — Das *Anilid* bildet aus Alkohol (95 proc.) dünne, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 202 bis 203° (uncorr.). — Zu 10 g des Säurechlorids, gelöst in der zweifachen Menge warmen Benzols, wurden bei 70 bis 75° in drei Portionen etwa 40 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Das resultirende *Parabenzoyldiphenylsulfon*, $C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{SO_2.C_6H_5}$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln. Schmelzp. 133° (uncorr.). Wenig löslich in Benzol und Aether. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen ohne Zersetzung auf. Alkoholisches Kali greift selbst beim Kochen nicht an. Während o-Benzoyldiphenylsulfon beim Schmelzen mit Aetzkali Diphenylsulfon und Benzoësäure giebt [2]), konnte diese Spaltung bei der p-Verbindung nicht festgestellt werden. — Das p-Sulfon, mit gleichen Gewichtstheilen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung drei Tage am Rückflufskühler gekocht, gab das *p-Diphenylsulfonbenzoylhydrazon*,

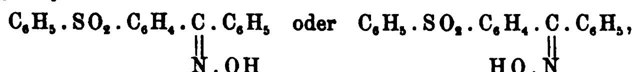


$$C_6H_4<^{SO_2.C_6H_5}_{C.C_6H_5} \\ \| \\ N.NH.C_6H_5.$$

Aus Alkohol citronengelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 184° (uncorr.). Aus den alkoholischen Mutterlaugen des Rohhydrazons wurden gelbe Krystalle vom Schmelzp. 125 bis 127° erhalten. Nach allen Eigenschaften mufs die Substanz als *Acetylphenyl-*

[1]) Ber. 11, 116; auch JB. f. 1878, S. 859. — [2]) Vgl. Remsen und Saunders, Amer. Chem. J. 17, 362; JB. f. 1895, S. 1762.

hydrazin angesprochen werden; doch bedarf dann die Entstehung der Essigsäure noch der Aufklärung. — Das *Oxim* des *p-Benzoyldiphenylsulfons*,



wurde in folgender Weise gewonnen: Man löst 11 Thle. des p-Sulfons in reichlicher Menge heifsem, gewöhnlichem Alkohol, fügt dazu eine klare, wässerige Lösung von 5 Thln. Hydroxylaminhydrochlorid und schliefslich eine ebensolche von 8 Thln. Natronhydrat. Nach zweistündigem Kochen wird, wenn nöthig, filtrirt und mit Salzsäure übersättigt, wobei das Oxim als weifser Niederschlag ausfällt. Umkrystallisirt aus Alkohol, bildet es dünne Blättchen vom Schmelzp. 201° C. (uncorr.). Unlöslich in Wasser. Weitere Versuche bestätigten die Beobachtung von Remsen und Saunders, dafs im Gegensatz zu dem p-Sulfon das o-Sulfon kein Hydrazon oder Oxim bildet. *Wa.*

Diketone.

E. Knoevenagel. 1,5-Diketone. [3. Mittheilung] [1]. — Gemeinschaftlich mit seinen Schülern H. Hoffmann, A. Schürenberg, K. Wedemeyer, W. Goecke, A. Gros und R. Weifs prüfte Verfasser, ob sich auch *aromatische* Aldehyde unter dem Einflufs von organischen Aminen zu 1,5-Diketonen condensiren lassen und ob auch diese 1,5-Diketone stets in Cyklohexenonderivate überführbar seien. Die neuen Versuche bestätigten die Allgemeinheit beider Reactionen. *Condensation von Acetessigester mit Piperonal* (H. Hoffmann). Aus Acetessigester und Piperonal entsteht bei Gegenwart von Diäthylamin *Piperonylidenbisacetessigester*, $C_{20}H_{24}O_8$ (weifse Nadeln aus Alkohol), vom Schmelzp. 146 bis 147°. Aus diesem Ester bildet sich mit Hydroxylamin unter gleichzeitiger Bildung eines Cyklohexenonringes ein Oxim, $C_{20}H_{23}O_7N$, welches aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 202° unter Zersetzung schmilzt. *Methyl-1-dicarboxäthyl-2,4-piperonyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{20}H_{22}O_7$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des Piperonylidenbisacet-

---

[1]) Ann. Chem. 303, 223—257; vgl. die zweite Mittheilung: Ann. Chem. 288, 321; JB. f. 1895, S. 1136.

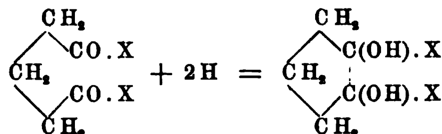
essigesters und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 102°. *Methyl-1-piperonyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{14}H_{14}O_3$, entsteht aus Piperonylidenbisacetessigester durch Kochen mit 10 proc. Kalilauge, krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln, schmilzt bei 84 bis 85°, siedet bei 234° unter 14 mm Druck und giebt ein *Oxim*, $C_{14}H_{15}O_3N$ (weifse Nadeln aus Alkohol), vom Schmelzp. 137°. — *Condensation von Acetessigester mit o-Nitrobenzaldehyd* (H. Hoffmann). Man erhält in schlechter Ausbeute *o-Nitrobenzylidenbisacetessigester*, $C_{19}H_{23}O_8N$, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 163 bis 164° krystallisirt. — *Condensation von Acetessigester mit m-Nitrobenzaldehyd* (A. Schürenberg). Der *m-Nitrobenzylidenbisacetessigester*, $C_{19}H_{23}O_8N$, krystallisirt in Blättchen vom Schmelzp. 146°, ist in Chloroform, Benzol, Eisessig und heifsem Alkohol leicht löslich. Er giebt mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{19}H_{24}O_8N$ (weifse Krystallschüppchen aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 201°, mit Phenylhydrazin ein *Hydrazon*, $C_{25}H_{29}O_7N_3$ (weifse Blättchen aus Alkohol), vom Schmelzp. 161°. *Methyl-1-m-nitrophenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{13}H_{13}O_3N$, bildet sich durch Kochen des m-Nitrobenzylidenbisacetessigesters mit 40 proc. Schwefelsäure und schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 98°; das *Oxim*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (Krystalle aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 176°. Das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{19}O_2N_3$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol unscharf zwischen 135 bis 150° unter Zersetzung. *β-m-Nitrophenylglutarsäure*, $C_{11}H_{11}O_6N$, bildet sich am besten beim Digeriren des m-Nitrobenzylidenbisacetessigesters mit 5 proc. Natronlauge, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 205 bis 206° und ist wenig löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. — *Condensation von Acetessigester mit p-Nitrobenzaldehyd* (H. Hoffmann). *p-Nitrobenzylidenbisacetessigester*, $C_{19}H_{23}O_8N$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171° und ist in Aether und Ligroin unlöslich; das *Oxim*, $C_{19}H_{24}O_8N_2$ (weifse Nadeln aus Alkohol), schmilzt bei 208°, das *Phenylhydrazon*, $C_{25}H_{29}O_7N_3$ (gelbe Blättchen aus Alkohol), bei 214 bis 215°. *Methyl-1-p-nitrophenyl-3-carboxäthylcyklohexenon-5*, $C_{16}H_{17}O_5N$, entsteht aus dem p-Nitrobenzylidenbisacetessigester durch Kochen mit 20 proc. Schwefelsäure, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol und bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 119°. *Methyl-1-p-nitrophenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{13}H_{13}O_3N$, bildet sich beim Verseifen des p-Nitrobenzylidenbisacetessigesters mit 40 proc. Schwefelsäure, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 134° und giebt ein *Oxim*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (weifse Nadeln

aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 179 bis 180°, und ein *Hydrazon*, $C_{19}H_{19}O_2N_3$ (gelbrothe Nadeln aus Alkohol), vom Schmelzp. 173°. *β-p-Nitrophenylglutarsäure*, $C_{11}H_{11}O_6N$, bildet sich, wenn p-Nitrobenzylidenacetessigester mit 5 proc. Kalilauge auf dem Wasserbade bei etwa 50° kurze Zeit erwärmt wird; sie scheidet sich aus Alkohol in fast farblosen Krystallen ab, schmilzt bei 235° und ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Aether und Ligroin. — *Condensation von Acetessigester mit Cuminaldehyd* (K. Wedemeyer). *Cuminylidenbisacetessigester*, $C_{22}H_{30}O_6$, schmilzt bei 137°, krystallisirt aus Chloroform in feinen Nadeln und bildet mit Hydroxylamin das *Methyl-1-dicarboxäthyl-2,4-isopropylphenyl-3-oximido-5-cyklohexen*, $C_{22}H_{29}O_6N$, welches nach dem Umkrystallisiren aus 80 proc. Alkohol bei 188 bis 189° unter Zersetzung schmilzt. Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf den Cuminylidenbisacetessigester bei Gegenwart von absolutem Alkohol entsteht das *Methyl-1-dicarboxäthyl-2, 4-isopropylphenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{22}H_{28}O_5$, welches in Chloroform, Benzol und heifsem Alkohol leicht löslich ist, bei 112° schmilzt und mit Hydroxylamin das Oxim vom Schmelzp. 188 bis 189° liefert. *Methyl-1-isopropylphenyl-3-cyklohexenon-5* entsteht durch Kochen des Cuminylidenbisacetessigesters mit 10- bis 12 proc. Kalilauge, schmilzt bei 27°, siedet unter 17 mm Druck bei 210,5° und ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether; das *Oxim*, $C_{16}H_{21}ON$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 124°. — *Condensation von Acetessigester mit Furfurol* (K. Wedemeyer). *Furfurylidenbisacetessigester*, $C_{17}H_{22}O_7$, ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Ligroin unlöslich, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Ligroin und Aether bei 72° und wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Die Oximirung erfolgt unter Bildung des Cyklohexenonringes; das *Oxim*, $C_{17}H_{21}O_6N$, bildet feine Nadeln und schmilzt bei 142° unter Zersetzung. *Methyl-1-furyl-3-carboxäthylcyklohexenon-5*, $C_{14}H_{16}O$, entsteht durch Destillation des Furfurylidenbisacetessigesters im Vacuum, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 72° und siedet unter 9 mm Druck bei etwa 194°. Das *Oxim*, $C_{14}H_{17}O_4N$, ist in Aether und Ligroin unlöslich, in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich und schmilzt bei 110 bis 112°. *Methyl-1-furyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{11}H_{12}O_2$, entsteht durch Kochen des Furfurylidenbisacetessigesters mit Kalilauge, bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 153 bis 154° unter 10 mm Druck und zeigt bei 16° das spec. Gew.

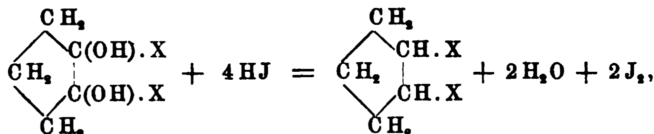
1,1056 und $n_D = 1,5354$. Mit Hydroxylamin liefert es das *Oxim*, $C_{11}H_{18}O_2N$ (Krystalle aus Aetheralkohol), vom Schmelzp. 96°. — *Condensation von Acetessigester mit Anisaldehyd* (W. Goecke). *Anisylidenbisacetessigester*, $C_{20}H_{26}O_7$, bildet Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 137° und ist leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol, Ligroin und Benzol. Mit Hydroxylamin giebt es ein *Oxim*, $C_{20}H_{28}N_2O_7$ (Krystalle aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 195°. *Methyl-1-dicarboxäthyl-2, 4-methoxyphenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{20}H_{24}O_6$, aus Anisylidenbisacetessigester und Salzsäuregas in alkoholischer Suspension dargestellt, krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 103°. *Methyl-1-methoxyphenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{14}H_{16}O_2$, entsteht durch Verseifung des Anisylidenbisacetessigesters mit Kalilauge und schmilzt, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 65°; das *Oxim*, $C_{14}H_{17}O_2N$, bildet Krystalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 108°. — *Condensation von Acetessigester mit Methylsalicylaldehyd (o-Methoxybenzaldehyd)* (A. Groos). *Methylsalicylidenbisacetessigester*, $C_{20}H_{26}O_7$, schmilzt bei 125° und giebt mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{20}H_{25}O_6N$, welches aus Xylol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 145° krystallisirt und wahrscheinlich das *Methyl-1-dicarboxäthyl-2, 4-methoxyphenyl-3-oximido-5-cyklohexen* darstellt. *Methyl-1-dicarboxäthyl-2, 4-methoxyphenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{20}H_{24}O_6$, bildet sich durch Einwirkung von Salzsäure auf den Methylsalicylidenbisacetessigester und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 113°. *Methyl-1-methoxyphenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{14}H_{16}O_2$, entsteht durch Kochen des Methylsalicylidenbisacetessigesters mit 10 proc. Kalilauge, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, scheidet sich aus Ligroin in würfelähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 51° aus und giebt ein *Oxim*, $C_{14}H_{17}O_2N$ (weifse Blättchen aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 133°. — *Condensation von Acetessigester mit Chlorbenzaldehyd* (R. Weifs). *p-Chlorbenzylidenbisacetessigester*, $C_{19}H_{23}O_6Cl$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 150 bis 151° und giebt mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{19}H_{22}O_5NCl$ (weifse Nädelchen aus Alkohol), vom Schmelzp. 187 bis 188°, welches als ein *Methyl-1-p-chlorphenyl-3-dicarboxäthyl-2, 4-oximido-5-cyklohexen* anzusprechen ist. *Methyl-1-p-chlorphenyl-3-dicarboxäthyl-2, 4-cyklohexenon-5*, $C_{19}H_{21}O_5Cl$, entsteht durch Einwirkung trockener Salzsäure auf p-Chlorbenzylidenbisacetessigester und krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 100 bis 101°. *Methyl-1-p-chlorphenyl-3-cyklohexenon-5*, $C_{13}H_{13}OCl$, wird aus dem Chlorbenzylidenbisacetessigester durch Kochen mit 10 proc. Kalilauge erhalten, krystallisirt aus Ligroin in farblosen

Nadeln, schmilzt bei 59 bis 60°, siedet unter 12 mm Druck bei 205 bis 206°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und giebt mit Hydroxylamin ein in Alkohol schwerer lösliches, anormales *Oxim*, $C_{13}H_{17}O_2N_2Cl$ (Schüppchen), vom Schmelzp. 197° und ein leichter lösliches, normales *Oxim*, $C_{13}H_{14}ONCl$ (Nadeln), vom Schmelzp. 154°. *Min.*

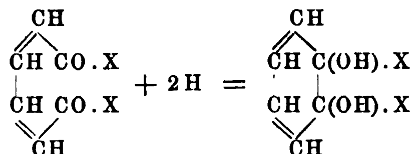
Johannes Wislicenus. Ueber die Bildung carbocyklischer Verbindungen aus 1,5- und 1,6-Diketonen durch Ueberführung in ihre Pinakone [1]). — *Einleitung.* Aus bekannten geometrischen Gründen läfst sich vermuthen, dafs alle Diketone, deren beide Carbonyle einander räumlich besonders nahe treten können, durch Reduction in carbocyklische Verbindungen verwandelbar sein müssen. Da in der normalen aliphatischen Kette sich das erste und fünfte, in der Kette mit zwei Doppelbindungen das erste und sechste Kohlenstoffatom bei Anordnung in einer Ebene fast berühren, so sollten gesättigte 1,5-Diketone und zweifach ungesättigte 1,6-Diketone sich zu diesem Zwecke am besten eignen. Die ersteren sollten durch Behandlung mit nascentem Wasserstoff zu pinakonartigen Derivaten des Cyklopentans



und dann weiter zu Kohlenwasserstoffen,



die letzteren dagegen zu Benzolderivaten



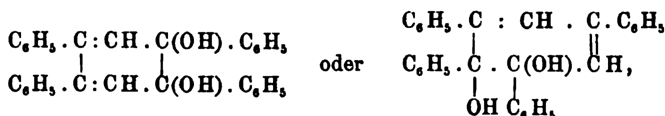
reducirt werden. Diese Voraussetzungen haben sich in einer Reihe von Versuchen, welche Verfasser durch seine Schüler hat anstellen

---

[1]) Ann. Chem. 302, 191—244; Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1897, S. 469—474.

lassen, vollkommen bestätigt. II. *Ueber ein Dibenzoyldiphenylbutadiën und seine Reduction bis zu einem Tetraphenylbenzol*, von Adolf Lehmann[1]). Benzil liefert beim Behandeln mit Acetophenon bei Gegenwart von Alkali oder von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung *1,2-Dibenzoylphenyläthylen* und ein *Dibenzoyldiphenylbutadiën*. Das erstere Product entsteht vorwiegend in verdünnter, alkoholischer Aetznatronlösung, das letztere dagegen reichlicher, wenn Benzil mit 2 Mol. Acetophenon gemischt und eine concentrirte Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat hinzugegeben wird. Beide Producte können durch Alkohol von einander getrennt werden, in welchem das Dibenzoyldiphenylbutadiën viel schwerer löslich ist, als das Dibenzoylphenyläthylen. Letzteres, $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmelzp. 128 bis 130° und ist wahrscheinlich mit dem von Japp und Miller dargestellten Dehydracetophenonbenzil vom Schmelzp. 129° identisch. Das *Dibenzoyldiphenylbutadiën*, $C_6H_5.CO.CH:C(C_6H_5).C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 191 bis 192°, ist schwer löslich in Aether und Chloroform, leichter in Eisessig und Benzol. Das *Dioxim*, $C_{30}H_{24}O_2N_2$, bildet mikroskopische, kurze, hellgelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 246° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Das Diketon giebt ein unbeständiges Tetrabromid, $C_{30}H_{22}O_2Br_4$, und ein Dibromderivat, $C_{30}H_{20}O_2Br_2$, vom Zersetzungspunkt 170°. Bei der Reduction des Dibenzoyldiphenylbutadiëns mit Zinkstaub und Eisessig werden neben reichlichen Mengen von Harzen folgende Producte erhalten: Eine sehr schwer lösliche Substanz, $C_{30}H_{26}O_2$, welche aus Benzol in farblosen, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 266 bis 267° krystallisirt und möglicher Weise das *Dibenzoyldiphenylbutan*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$, ist. 2. Eine Substanz *(Dibenzoyldiphenylbuten)*, $C_{30}H_{24}O_2$, welche in Alkohol unlöslich ist, aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 220 bis 222° krystallisirt, ein *Dioxim*, $C_{30}H_{26}O_2N_2$ (sechsseitige Tafeln), vom Schmelzp. 230° liefert. Bei der Reduction dieses Diketons mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor in Eisessiglösung entstehen neben Tetraphenylbenzol zwei Körper vom Schmelzp. 194 bis 195° (farblose Nädelchen) und 110 bis 111° (Prismen), welche Isomere der Formel $C_{30}H_{26}O$ zu sein scheinen. 3. Das Pinakon *Tetraphenyldihydroxydihydrobenzol*,

[1]) Vgl. Dissert. Leipzig 1897.



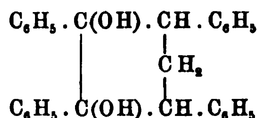
welches das Hauptproduct der Reduction ist, aus Alkohol in farblosen, monoklinen Prismen vom Schmelzp. 170 bis 171° krystallisirt und durch Einwirkung von starken Säuren, von Essigsäureanhydrid, von kochender alkoholischer Kalilauge oder von Phosphoroxychlorid unter Abspaltung von Wasser in das *„Pinakolin"*, $C_{30}H_{22}O$, übergeht. Letzteres krystallisirt aus siedendem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 180 bis 181°, liefert eine Kaliumverbindung, $C_{30}H_{23}O_2K$ (rothe Nadeln), ist aber kein wahres Pinakolin, da es nicht gelang, aus ihm ein Oxim darzustellen. Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid liefert auch das „Pinakolin" *Tetraphenylbenzol*, $C_{30}H_{22}$, welches aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 277 bis 278° krystallisirt. Aus den bei der Reduction des Dibenzoyldiphenylbutadiëns mit Jodwasserstoff in eisessigsaurer Lösung entstandenen Harzen wurde beim Kochen mit alkoholischem Kali neben Dibenzoyldiphenylbutan vom Schmelzp. 266 bis 267° eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, $C_{20}H_{14}O$, vom Schmelzp. 92 bis 94° erhalten. — III. *Ueber 1,2-Dibenzoylglutarsäureester und seine Ueberführung in 1,2-Diphenylcyklopentan*, von Christoph Karl Kuhn[1]). *1,2-Dibenzoylglutarsäureester*, $C_6H_5.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH_2.CH(CO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Methendijodür, CH_2J_2, auf Natriumbenzoylessigester in alkoholischer Lösung und bildet ein bromgelbes Oel, welches beim Stehen im Exsiccator zuweilen Kryställchen vom Schmelzp. 130,5° absetzt. Durch Verseifung des öligen Dibenzoylglutarsäureesters mit Kalilauge entsteht *1,3-Dibenzoylpropan*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, welches aus Chloroformpetroläther in Nadeln vom Schmelzp. 67,5° krystallisirt und ein *Dioxim*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Prismen aus Petroläther), vom Schmelzp. 62° liefert. Einmal wurde aus dem Diketon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalösung ein isomeres Dioxim vom Schmelzp. 161° erhalten. Aus der alkalischen, wässerigen Verseifungsflüssigkeit wurde durch Ansäuern die zuerst von Auger dargestellte *γ-Benzoylbuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_3$, vom Schmelzp. 127,5° erhalten. Der *Aethylester* dieser Säure, $C_{13}H_{16}O_3$, siedet bei 315° und liefert ein *Oxim*, $C_{13}H_{17}O_3N$ (Prismen aus Petroläther), vom Schmelzp. 35 bis 36°. Das *Oxim der γ-Benzoylbutter-*

[1]) Vgl. Dissert. Leipzig 1897.

säure, $C_{11}H_{13}O_3N$, krystallisirt aus Alkohol und Aether in Prismen vom Schmelzp. 110°. Durch Reduction des Dibenzoylpropans mit Natrium und wasserhaltigem Aether entsteht ein hellgelbes, öliges *Pinakon* (I), aus dem man durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150 bis 160° das weifse, körnig krystallinische *1,2-Diphenylcyklopentan* (II) vom Schmelzp. 108° erhält:



IV. *Ueber das 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan und seine Reduction bis zum Tetraphenylcyklopentan*, von Harold Carpenter[1]). Das *1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$, bildet sich durch Condensation von Desoxybenzoin mit Formaldehyd bei Gegenwart von Kalilauge, schmilzt, aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, bei 145,5 bis 146,5°, ist in Wasser, wässeriger und alkoholischer Natron- und Kalilauge unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin. Bei der Reduction des Diketons mit Zinkstaub und Eisessig entsteht nur ein einziges Pinakon: das bei 138° schmelzende *1,2,3,5-Tetraphenylcyklopentan-1,2-diol*,

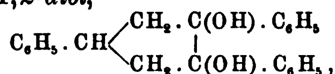


In alkalischer Flüssigkeit entsteht neben diesem Pinakon in sehr geringen Mengen noch ein Isomeres, das *Allo-1,2,3,5-tetraphenylcyklopentan-1,2-diol* vom Schmelzp. 239 bis 240°. Neben diesen Körpern entstehen bei der Reduction immer harzartige Condensationsproducte. Durch Reduction des bei 138° schmelzenden Pinakons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 140 bis 150° entsteht das *Tetraphenylcyklopentan*, $C_{29}H_{26}$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 80,5 bis 81° krystallisirt und auch aus dem Pinakon vom Schmelzp. 239 bis 240° erhalten werden kann. Durch Einwirkung von geschmolzener Oxalsäure auf das Pinakon vom Schmelzp. 138° entsteht das *Tetraphenylcyklopentadiën*, $C_{29}H_{22}$, welches in siedendem Alkohol sehr schwer löslich, in Aceton, Aether, Chloroform, Eisessig und heifsem Ligroin leichter, in Benzol sehr leicht löslich ist, aus Alkoholbenzol in Nadeln vom Schmelzp. 177° krystallisirt, durch Reduction in das Tetraphenylcyklopentan verwandelt wird und mit Brom ein *Di-*

---

[1]) Vgl. Dissert. Leipzig 1898.

bromderivat, $C_{29}H_{20}Br_2$ (rothe Täfelchen aus Alkohol), vom Schmelzp. 151,5 bis 152° liefert. Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan bei 150° im Rohr entsteht das *α,α',β,β'-Tetraphenylpyridin*, $C_{29}H_{21}N$, welches aus Alkoholbenzol in langen Prismen vom Schmelzp. 233,5° krystallisirt, in heifsem Alkohol schwer, in Eisessig sehr schwer, in kochendem Aceton und Benzol leichter, in Chloroform noch leichter löslich ist. — V. *Ueber einige Derivate des Benzaldiacetophenons, namentlich das 1,2,4-Triphenylcyklopentan*, von Frank H. Newmann[1]). Das Benzaldiacetophenon giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig bei Wasserbadtemperatur das *1,2,4-Triphenylcyklopentan-1,2-diol*,



welches aus siedendem Petroläther in Nadeln vom Schmelzp. 142° krystallisirt, in Aceton, Alkohol und Aether leicht löslich ist und beim Erhitzen mit etwas concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung unter Wasserabspaltung das *1,2,4-Triphenylcyklopentadiën*, $C_{23}H_{18}$, liefert. Letzteres krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 149° und giebt mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung ein *Dibromderivat*, $C_{23}H_{16}Br_2$ (Nadeln), vom Schmelzp. 157°. Durch Erhitzen des Pinakons oder des Triphenylcyklopentadiëns mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160 bis 170° entsteht das ölige *Triphenylcyklopentan*, $C_{23}H_{22}$, vom Siedep. 285° bei 50 mm Druck. Aus Benzaldiacetophenon und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhält man das *α,α',γ-Triphenylpyridin*, $C_{23}H_{17}N$ (farblose Prismen aus heifsem Alkohol), vom Schmelzp. 137,5°. Mit freiem Hydroxylamin liefert das Benzaldiacetophenon ein Mono- und ein Dioxim, die — meist neben einander gebildet — durch Benzol getrennt werden können. Das *Monoxim*, $C_{23}H_{21}O_2N$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 144° und ist in heifsem Alkohol, in kaltem Benzol und in Aceton ziemlich leicht löslich. Das *Dioxim*, $C_{23}H_{22}O_2N_2$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln, schmilzt bei 163,5° und ist selbst in siedendem Benzol und in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber, wasch- und lichtechter Farbstoffe aus *β*-Diketonen. [D. R.-P. Nr. 98761][2]). —

[1]) Vgl. Dissert. Leipzig 1898. — [2]) Patentbl. 19, 642.

Läſst man solche Derivate der β-Ketonaldehyde, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch die Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder Anilidgruppe ersetzt ist, als Natriumverbindung in Lösung oder in freiem Zustande in wässeriger Suspension mit den Diazoverbindungen des sulfurirten Dehydrothiotoluidins (-xylidins) oder des Primulins reagiren, so erhält man gelbe, wasch- und lichtechte Farbstoffe. *Min.*

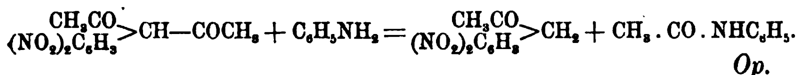
Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Paris. Darstellung von gelben, wasch- und lichtechten Farbstoffen aus β-Ketonaldehyden, β-Diketonen etc. [Franz. Pat. Nr. 269001][1]). — Farbstoffe, welche Wolle und theilweise auch ungebeizte Baumwolle in grünlich gelben, wasch- und lichtechten Tönen anfärben. entstehen durch Kuppelung diazotirter Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Dehydrothioxylidinsulfosäure, Primulinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Benzidinsulfosäuren und Diamidostilbensulfosäuren mit Diketonen, Ketonaldehyden und Ketonsäuren unter Zusatz von Natriumcarbonat oder Natriumacetat. *Min.*

V. Vaillant. Einwirkung von Schwefelchlorür auf die Kupferverbindungen des Benzoylacetons[2]). — Die Kupferverbindung des Benzoylacetons wurde nach der Methode von Claisen dargestellt. 50 g dieses Salzes wurden in $^1/_2$ Liter Chloroform aufgelöst und hierzu Schwefelchlorür, in der zwanzigfachen Menge Chloroform gelöst, unter Kühlung des Gefäſses zugegeben. Das Ende der Reaction ist leicht zu erkennen, weil dann die tiefe grüne Farbe der Lösung in eine gelbe übergeht. Es ist vortheilhaft, nach diesem Farbenumschlag kein Schwefelchlorür mehr zuzusetzen, weil durch einen Ueberschuſs von Schwefelchlorür harzige Producte entstehen und dadurch sich die Ausbeute verringert. Nachdem die Hauptmenge des Chloroforms auf dem Wasserbade abgedampft ist, scheiden sich Krystalle innerhalb der braunen, harzigen Masse ab. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Die so erhaltene Verbindung. das *Dithiobenzoylaceton*, $S_2(CH_3{-}CO.CH.CO{-}C_6H_5)_2$, bildet hellgelbe, orthorhombische Krystalle vom Schmelzp. 117 bis 118°. Der Körper besitzt saure Eigenschaften, und seine alkoholische Auflösung röthet Lackmus. Das *Natriumsalz des Dithiobenzoylacetons*, $C_{20}H_{16}S_2O_4Na_2$, wird erhalten, wenn man auf das Aceton Natriumalkoholat — beide in Aether aufgelöst — einwirken läſst. Das Salz bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das Kupfersalz — mittelst Kupferacetat dargestellt — stellt einen

[1]) Chemikerzeit. 27, 284. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 833—837.

tiefgrünen, amorphen Niederschlag dar. Das Eisensalz ist ein rothes, amorphes Pulver. — Leitet man trockenes Ammoniakgas in die ätherische Lösung von Dithiobenzoylaceton, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}S_2O_4 . 2NH_3$, der sich an der Luft unter Ammoniakentwickelung zersetzt. *Op.*

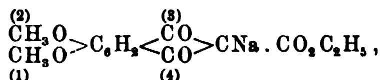
F. Muttelet. Ueber Dinitrophenyldiacetylmethan[1]). — Erhitzt man 1 Mol. Dinitrophenyldiacetylmethan mit 1 Mol. Anilin während acht Stunden, so erhält man ein Sublimationsproduct von glänzenden, farblosen Blättern. Nach dem Auflösen in wenig Wasser scheiden sich Krystalle vom Schmelzp. 73 bis 75° aus. Die Analysen stimmen auf *Dinitrophenyldiacetylmethan*. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich bei Wasserzusatz Acetanilid aus. Die Umsetzung vollzieht sich also nach folgender Gleichung:



$$\begin{matrix}CH_3CO\\(NO_2)_2C_6H_3\end{matrix}>CH-COCH_3 + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix}CH_3CO\\(NO_2)_2C_6H_3\end{matrix}>CH_2 + CH_3.CO.NHC_6H_5.$$

Op.

Josef Landau. Ueber Dimethoxydiketohydrinden und einige seiner Derivate[2]). — *Hemipinsäureester* (o-Dimethoxy-o-phtalsäureester), $C_{14}H_{18}O_6$ (Krystalle vom Schmelzp. 72°), dargestellt aus dem Silbersalz und Jodäthyl, liefert bei der Condensation mit Natrium und Essigsäureester das *Natriumsalz des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylesters*,



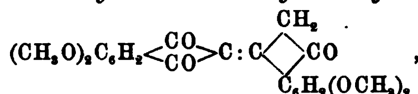
$$\begin{matrix}\scriptstyle(2)\\CH_3O\\CH_3O\\\scriptstyle(1)\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}\scriptstyle(3)\\CO\\CO\\\scriptstyle(4)\end{matrix}>CNa.CO_2C_2H_5,$$

welches mikroskopische Krystalle bildet; in Wasser ist es leicht, weniger in siedendem und viel schwieriger in kaltem Alkohol löslich; in Aether, Ligroin und Benzol ist es unlöslich. Beim Ansäuren der wässerigen Lösung des gelben Natriumsalzes bildet sich der *Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_6$, welcher feine, gelbe Nadeln bildet und bei 58° unter Zersetzung schmilzt. Er ist in Aether, Alkohol, Benzol und Aceton leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser und heifsem Ligroin; er giebt mit Alkalien das gelbe Natriumsalz zurück, färbt sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung braunroth, und zerfällt leicht beim Erwärmen mit Säuren in Kohlensäure, Alkohol und *Dimethoxydiketohydrinden*, $C_{11}H_{10}O_4$, welches aus viel siedendem Ligroin in feinen, silberglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 113 bis 115° krystallisirt. Es ist in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Aceton löslich, sehr schwer löslich in Ligroin. Ver-

---

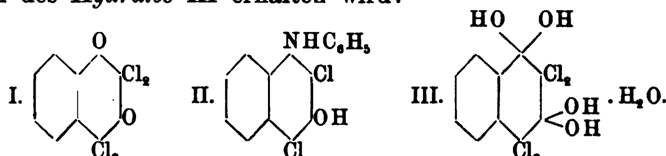
[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 74—75. — [2]) Ber. 31, 2090—2094.

dünnte Alkalien lösen es mit gelber Farbe unter Bildung eines Natriumsalzes. — *Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden*,



entsteht unter Abspaltung von Wasser beim langsamen Erhitzen des Dimethoxydiketohydrindens auf 150° oder beim Kochen der Diketoverbindung mit verdünnten Säuren. Es scheidet sich aus 50 proc. Essigsäure in gelben Flocken aus, die unter dem Mikroskop als feine Nädelchen erscheinen; es schmilzt bei 205° unter Zersetzung, löst sich in verdünntem Alkali und Ammoniak mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Es ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. Beizen färbt die wässerig-alkoholische Lösung nicht an. Spaltet man aus der Verbindung durch fünfstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 130° die Methylgruppen ab, so erhält man ein dunkelgrünes Pulver, welches in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich ist, in verdünnten Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich ist. Der neue Körper stellt das *Tetraoxyanhydrobisdiketohydrinden* oder ein Anhydrid desselben dar. Er ist ein kräftiger Beizenfarbstoff und färbt die Thonerde- und Eisenoxydbeize in catechubraunen Tönen an, welche denen des Anthragallols oder der Rufigallussäure ähneln. *Min.*

Th. Zincke und G. Egly. Ueber 2,4-Tetrachlor-1,3-diketotetrahydronaphtalin[1]). — Zur Darstellung dieses *m-Diketochlorids*, $C_{10}H_4O_2Cl_4$ (Formel I), benutzt man die von Zincke und Kegel[2]) aus dem Trichlorketon des β-Naphtols dargestellte Anilidoverbindung II. Dieses Anilid spaltet unter dem Einflusse von Chlor bei Gegenwart von Salzsäure Anilin ab und geht direct in das 2,4-Tetrachlor-1,3-diketotetrahydronaphtalin über, welches in Form des *Hydrates* III erhalten wird:



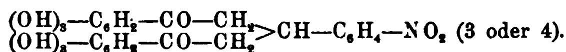
Das wasserfreie Ketochlorid krystallisirt aus heifsem Benzin in dicken Prismen vom Schmelzp. 92°. Das Hydrat, $C_{10}H_4O_2Cl_4 . 3H_2O$,

[1]) Ann. Chem. **300**, 180—205. — [2]) Ber. **31**, 3545.

krystallisirt aus heifsem Benzol unter Wasserabgabe in dicken, farblosen Krystallen, aus Eisessig bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure in farblosen, dünnen Tafeln oder Blättern; es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, schwer in Benzin und giebt bei 100 bis 110° 3 Mol. Wasser ab. *2,4-Dichlor-1,3-dioxynaphtalin (Dichlornaphtoresorcin)*, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, entsteht durch Reduction des Ketohydrates mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessiglösung, krystallisirt aus verdünntem Eisessig in farblosen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 138 bis 139°, ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich; in Carbonaten bei Luftzutritt löst es sich mit rothbrauner Farbe. Es giebt ein *Diacetylderivat* (Nadeln) vom Schmelzp. 136°. Mit Phenylhydrazin reagirt es nach der Gleichung: $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2 + C_6H_5.NH.NH_2 = C_{10}H_4Cl(N_2C_6H_5)(OH)_2 + HCl + H_2$, unter Bildung eines rothen Dioxyazokörpers vom Schmelzp. 190°, welcher eine tiefrothe, feinkörnige, metallisch grünglänzende *Diacetylverbindung* vom Schmelzp. 150° liefert. *Methylat des 2,4-Tetrachlor-1,3-diketohydronaphtalins*, $C_{11}H_{10}O_4Cl_4.H_2O$, entsteht durch Kochen des Hydrats des Diketochlorids mit Methylalkohol und krystallisirt aus heifsem Benzol in farblosen Nadeln; es sintert bei 86° zusammen, schmilzt bei 156° und giebt im Vacuum Wasser und Methylalkohol ab. Bei der Einwirkung von Soda auf das m-Diketochlorid entsteht in der Kälte *o-Dichloracetophenyldichloressigsäure*, $C_6H_4(CO.CCl_2H)(CCl_2.COOH)$ (farblose Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 106 bis 107°; *Methylester*, Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°), in der Wärme dagegen die *β-Dichlor-α-ketoxyhydrindencarbonsäure*, $C_{10}H_6O_4Cl_2$, vom Schmelzp. 130°. *o-Trichloracetophenyldichloressigsäure*, $CCl_3.CO.C_6H_4.CCl_2.COOH$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkalk auf das 2,4-Tetrachlordiketohydronaphtalin, krystallisirt in farblosen Nadeln oder in monoklinen Tafeln, schmilzt bei 135°, löst sich leicht in Eisessig, Benzol und Alkohol und giebt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Natriumacetat und Wasser oder beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure das *Dichlormethylenphtalyl*, $C_9H_4O_2Cl_2$, von Zincke und Cooksey. Das Natriumsalz der o-Trichloracetophenyldichloressigsäure, $C_{10}H_4O_3Cl_5Na$, krystallisirt aus Benzol-Benzin in Nadeln. Der *Methylester*, $C_{10}H_4O_3Cl_5.CH_3$ (Nadeln oder Täfelchen), schmilzt bei 108 bis 109°. Das *Anhydrid*, $C_{20}H_8O_5Cl_{10}$, entsteht beim Erhitzen der Säure auf 160 bis 170° und krystallisirt aus Eisessig in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 224°. Durch Erhitzen der Trichloracetophenyldichloressigsäure mit Sodalösung entsteht die *Trichloracetophenoncarbonsäure*,

$CCl_3.CO.C_6H_4.COOH$, vom Schmelzp. 139°. Beim Kochen der Trichloracetophenyldichloressigsäure mit Wasser entsteht das *Oxylacton*, $CCl_3.C(OH).C_6H_4.CCl_2.CO.O$, welches aus Benzol-Benzin in grofsen, monoklinen Krystallen erhalten wird, in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich ist, bei 139° unter Zersetzung schmilzt und ein *Acetylderivat*, $C_{10}H_4(C_2H_3O)O_3Cl_5$ (farblose Prismen aus heifsem Benzol), vom Schmelzp. 170° liefert. *o-Carbonphenyldichloressigsäure (Dichlorhomophtalsäure)*, $COOH.C_6H_4.CCl_2.COOH$, entsteht bei der Einwirkung von Alkali auf Trichloracetophenyldichloressigsäure, krystallisirt aus heifser, verdünnter Salpetersäure in weifsen Nadeln, aus Benzol in farblosen Tafeln und schmilzt unter Anhydridbildung bei 141°. Das *Anhydrid* schmilzt bei 130°. Bei der Einwirkung von Alkali auf die Säure entsteht die *o-Carbonbenzoylameisensäure*, $COOH.C_6H_4.CO.COOH$, welche ein Baryumsalz, $C_9H_4O_5Ba + H_2O$ (Blätter und Tafeln), und ein Silbersalz (Nadeln) liefert. *Min.*

H. Rupe und J. Leontjeff. Ueber die Condensation der Nitrobenzaldehyde mit Gallacetophenon[1]). — Durch Erhitzen von Gallacetophenon mit m- oder p-Nitrobenzaldehyd und Chlorzink auf 90 bis 100° haben die Verfasser Condensationsproducte der folgenden Formel erhalten:

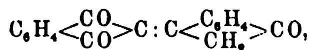


$$\left.\begin{matrix}(OH)_3-C_6H_2-CO-CH_2\\(OH)_3-C_6H_2-CO-CH_2\end{matrix}\right>CH-C_6H_4-NO_2\ (3\ \text{oder}\ 4).$$

Diese Verbindungen werden durch Bleisuperoxyd nicht oxydirt, gehören demnach nicht zu der Klasse der Triphenylmethane. Ihre Eigenschaften als Farbstoffe sind ungefähr dieselben wie die des Gallacetophenons. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, bilden sie schwache Basen, die, diazotirt und mit Phenolen verbunden, beizenfärbende Azofarbstoffe geben. *Kp.*

Tri- und Tetraketone.

Wilhelm Wislicenus. Zur Geschichte des Anhydrobisdiketohydrindens [Bindons][2]). — Die Arbeit enthält eine Erwiderung auf die Bemerkungen, die F. Ephraim[3]) über das Anhydrobisdiketohydrinden,

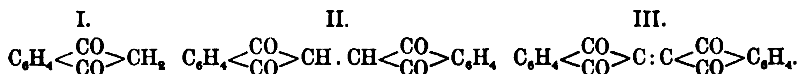


$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO,$$

[1]) Arch. phys. nat. **6**, 390—391. — [2]) Ber. **31**, 2935—2938. — [3]) Daselbst, S. 2084.

und seine Weitercondensation gemacht hat. Bei der Condensation des Anhydrobisdiketohydrindens haben Wislicenus und Reitzenstein[1]) ein rothgefärbtes Product von der Formel $(C_{18}H_8O_2)_x$ erhalten. Wendet man Essigsäureanhydrid oder alkoholische Salzsäure als Condensationsmittel an, so entsteht neben dem rothen Körper in geringer Menge eine gelbe Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst, sich zwischen 290 und 295° zersetzt, und deren Zusammensetzung noch unbekannt ist. Bei der Anwendung concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel hat Verfasser die gelbe Verbindung nicht beobachtet. Beim Erhitzen des Diketohydrindens haben v. Kostanecki und Laczkowski[2]) neben dem Anhydrobisdiketohydrinden eine aus Benzol in langen, dünnen, glänzenden, gelben Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt über 360° erhalten, die sie für *Tribenzoylenbenzol*, $C_{27}H_{12}O_3$, halten. Mit dieser Substanz sind wahrscheinlich identisch der gelbe, durch Umkrystallisiren des oben erwähnten rothen Condensationsproductes des Anhydrobisdiketohydrindens aus Pyridin erhaltene Körper und die von Ephraim durch Kochen des rothen Körpers in alkoholischer Suspension erhaltene Verbindung, welche aus Xylol in haarfeinen Nädelchen krystallisirt und bei 320° noch nicht schmilzt. — Die Annahme von Kostanecki und Laczkowski, dafs das rothe Product $(C_{18}H_8O_2)_x$ nicht völlig reines Tribenzoylenbenzol sei, hält Verfasser für nicht wahrscheinlich, da beim Umkrystallisiren aus Pyridin eine chemische Veränderung stattfinden kann, wobei der Farbenwechsel von roth in gelb erfolgt. — Für das Anhydrobisdiketohydrinden schlägt Verfasser den einfacheren Namen *„Bindon“* vor. *Min.*

S. Gabriel und Ernst Leupold. Umwandlungen des Aethindiphtalids. I.[3]) — Bei der Oxydation von Diketohydrinden (I) erhielt V. Kaufman[4]) neben anderen Körpern Diphtalyläthan (II) und Diphtalyläthen (Indenigo) (III):

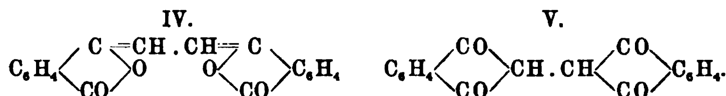


$$\text{I. } C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH_2 \quad \text{II. } C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH.CH{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4 \quad \text{III. } C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C:C{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4.$$

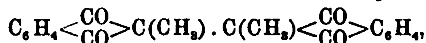
Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Aethindiphtalid (IV) erhielt F. Nathanson[5]) eine isomere Substanz, die er im Hinblick auf ihre Bildungsweise als Bisdiketohydrinden (V) auffafste:

---

[1]) Ann. Chem. 277, 372; JB. f. 1893; S. 1474. — [2]) Ber. 30, 2143; JB. f. 1897, S. 2189. — [3]) Ber. 31, 1159—1174. — [4]) Ber. 30, 382; JB. f. 1897, S. 2161. — [5]) Ber. 26, 2582; JB. f. 1893, S. 1477.

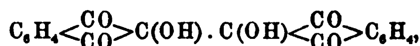


Somit wird letzterem dieselbe Constitution zugeschrieben, die V. Kaufman seinem Diphtalyläthan ertheilt; beide Körper sind aber durchaus von einander verschieden. Verfasser haben deshalb die Untersuchung des Nathanson'schen Bisdiketohydrindens wieder aufgenommen und glauben im Hinblick auf die im Nachstehenden beschriebenen Versuche die Formel II = V für das Bisdiketohydrinden beibehalten zu sollen. Das Diphtalyläthan ist also seiner Constitution nach noch aufzuklären, denn auch die Vermuthung C. Liebermann's, Kaufman's Diphtalyläthan sei mit Aethindiphtalid identisch, scheint den Verfassern nicht zutreffend; ersteres fällt nämlich bei seiner Darstellung aus einer heifsen, alkalischen Flüssigkeit als schwer lösliches, grünes Kaliumsalz, $C_{18}H_9O_4K$, aus, während Aethindiphtalid durch heifses Alkali unter Aufnahme von 2 KOH als farbloses Salz der Aethylendibenzoyldicarbonsäure, $(.CH_2.CO.C_6H_4.COOH)_2$, sich lösen würde. — Im experimentellen Theil beschreiben Verfasser zunächst eingehend die *Darstellung des Aethindiphtalids* durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure auf 210 bis 220° in Gegenwart von trocknem Kaliumacetat, sowie dessen *Umlagerung in Bisdiketohydrinden* mittelst Natriummethylats. Das reine, aus Nitrobenzol umkrystallisirte Aethindiphtalid schmilzt bei etwa 328°. Das Bisdiketohydrinden krystallisirt aus siedendem Nitrobenzol in langen, flachen, violettschwarzen Nadeln vom Schmelzp. 297° und erscheint in durchfallendem Licht violettbraun. Als Nebenproduct der Umlagerung entsteht *Isoäthindiphtalid*, welches feurig rothe, feinnadelige Krystalle vom Schmelzp. 346 bis 347° bildet. Das *Kaliumsalz des Bisdiketohydrindens*, $C_{18}H_8O_4K_2 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden, braunrothen, quadratischen, hygroskopischen Blättchen. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Jodmethyl im Rohr auf 100° entsteht das *Dimethylbisdiketohydrinden*,

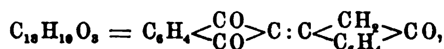


welches aus siedendem Alkohol in farblosen, rhombischen Tafeln, resp. flachen Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 205° krystallisirt und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) unverändert bleibt. Der Körper bildet sich auch durch Oxydation des β-Methyldiketohydrindens mit 80 proc. Kaliumpersulfat; diese Synthese zeigt, dafs die Methyle im Sinne obiger Formel auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sind. Bei der Oxydation des

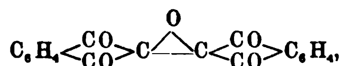
Bisdiketohydrindens mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhält man *Dioxybisdiketohydrinden*,



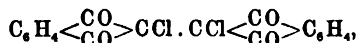
welches aus Nitrobenzol in citronengelben Nadeln resp. schiffförmigen Kryställchen krystallisirt, sich in Alkalien und in Ammoniak mit gelber Farbe löst und bei etwa 168 bis 170° schmilzt. Die Dioxyverbindung ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in siedendem Amylalkohol, leichter in kochendem Eisessig und sehr leicht in kochendem Nitrobenzol und Aethylbenzoat, zersetzt sich aber theilweise beim Erhitzen mit diesem Lösungsmittel. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Dioxyverbindung in Anhydrobisdiketohydrinden,



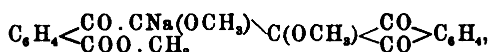
und Phtalonsäure, $CO_2H . C_6H_4 . CO . CO_2H$. Dioxybisdiketohydrinden bildet sich auch bei der Oxydation des Bisdiketohydrindens mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung und beim Behandeln des Dichlorbisdiketohydrindens (s. u.) mit Alkali. Beim Kochen der Dioxyverbindung mit Essigsäureanhydrid entsteht *Bisdiketohydrindenoxyd*,



welches orangegelbe Nadeln bildet und bei 216 bis 218° unter Zersetzung schmilzt. — *Dichlorbisdiketohydrinden*,

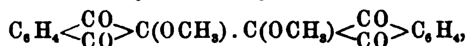


entsteht durch Einleiten von Chlor in die Eisessigsuspension des Bisdiketohydrindens und scheidet sich aus siedendem Eisessig in wasserklaren, spitzrhombischen, gezahnten Krystallen vom Schmelzp. 298° aus. Die Dichlorverbindung giebt beim Erwärmen mit Kalilauge das oben beschriebene Dioxybisdiketohydrinden und wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor wieder zu Bisdiketohydrinden reducirt. Natriummethylat in Holzgeist setzt den Chlorkörper leicht um nach der Gleichung: $C_{18}H_8O_4Cl_2 + 3\,NaOCH_3 = 2\,NaCl + C_{21}H_{17}O_7Na$. Das Natriumsalz besitzt wahrscheinlich die Constitution:



und tritt in zwei, anscheinend durch Krystallwassergehalt verschiedenen Formen, citronengelben Tafeln resp. spitzen Rhomben,

auf. Durch Zersetzen des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure entsteht *Dimethoxybisdiketohydrinden*,



$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C(OCH_3).C(OCH_3)<{}^{CO}_{CO}>C_6H_4,$$

welches aus Aceton-Ligroin in farblosen oder schwach rosafarbigen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 175 bis 180° krystallisirt und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure neben Jodmethyl Isoäthindiphtalid liefert. — *Dibrombisdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CBr.CBr(CO)_2C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Bisdiketohydrinden bei Gegenwart von Eisessig, löst sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, leichter in heifsem Nitrobenzol, aus welchem es in farblosen, glasglänzenden, octaëderähnlichen Krystallen anschiefst und schmilzt bei etwa 280° unter Gasentwickelung. Beim Behandeln mit Kali liefert es Dioxybisdiketohydrinden, mit Natriummethylat das oben erwähnte Natriumsalz $C_{21}H_{17}O_7Na$. — Beim Erhitzen von Bisdiketohydrinden mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid bildet sich *Chlorbisdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CCl.CH(CO)_2C_6H_4$, welches aus siedendem Amylalkohol in Nadeln vom Schmelzp. 242 bis 244° krystallisirt. Beim Erhitzen des Chlorkörpers mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor oder mit alkoholischem oder wässerigem Kali wird Bisdiketohydrinden regenerirt. Mit Natriumäthylat entsteht aus dem Chlorkörper das *Oxybisdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(OH).CH(CO)_2C_6H_4$, welches aus Aceton auf Zusatz von Ligroin als farbloses Pulver sich abscheidet und bei etwa 171° schmilzt. Beim Kochen des Monooxykörpers mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor entsteht neben Isoäthindiphtalid die *Verbindung* $C_{18}H_{12}O_4$, welche aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 150° krystallisirt und sich in Alkalilauge mit röthlicher Farbe löst. — *Methoxybisdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CH.C(OCH_3)(CO)_2C_6H_4$, entsteht durch Behandeln des Chlorbisdiketohydrindens mit Natriummethylat, bildet glasglänzende, farblose Rhomboëder resp. flache Säulen (aus Aceton + Ligroin), löst sich in Ammoniak und Alkali und schmilzt gegen 230°. Das Natriumsalz, $C_{19}H_{11}O_5Na + {}^1/_2H_2O$, bildet ein citronengelbes Pulver; das Silbersalz, $C_{19}H_{11}O_5Ag$, bildet orangegelbe Nadeln oder rhombische Tafeln. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird das Methoxybisdiketohydrinden in Jodmethyl und Bisdiketohydrinden zerlegt. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl im Rohr auf 100° entsteht *Methylmethoxybisdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3).C(OCH_3)(CO)_2C_6H_4$, welches aus Alkohol in farblosen, rhombischen Nadeln und Tafeln vom Schmelzp. 214 bis 216° krystallisirt. *Min.*

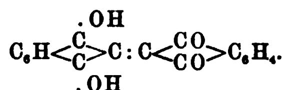
S. Gabriel und Ernst Leupold. Umwandlungen des Aethindiphtalids II.[1]). — Aus der Umlagerung des *Aethindiphtalids* mit Natriummethylat entsteht, wie Verfasser bereits erwähnt haben, das schon von W. Roser beschriebene *Isoäthindiphtalid.* Die rothen, aus Nitrobenzol oder Aethylbenzoat umkrystallisirten, ins Grüne schimmernden Nadeln schmelzen bei 346 bis 347°. Der Körper läſst sich sublimiren und bildet dann granatrothe Nadeln. Beim schnellen Erhitzen liefert er gelbgrüne, rothgesäumte Dampfwolken. Isoäthindiphtalid wird in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu Phtalsäure oxydirt. Durch sechsstündiges Erhitzen der Verbindung mit rauchender Salzsäure oder einem Gemisch dieser Säure und Eisessig auf 150° wird der Körper nicht angegriffen. Das Kaliumsalz des Isoäthindiphtalids, $C_{18}H_9KO_4$, wird erhalten, wenn man 1 g in 200 ccm 50 proc. Alkohol fein vertheilt und zur siedenden Lösung 8 ccm 2,5 fach-normales Alkali zufügt. Die schwarzen, im durchfallenden Lichte violetten Nadeln werden durch Wasser, besonders in der Wärme, wieder gespalten. Schmilzt man eine innige Mischung von Isoäthindiphtalid und Kali eine Stunde bei 300°, so erhält man eine schiefergraue Masse, die noch viel unzersetzte Substanz enthält. Erhitzt man Isoäthindiphtalid mit Natronkalk unter Zusatz einiger Tropfen Wasser auf 390 bis 400°, so wird der Körper in Benzoësäure und Phtalsäure gespalten. Beim Erhitzen von Isoäthindiphtalid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 154 bis 157° während drei bis vier Stunden entsteht *Dihydronaphtacen*, $C_{18}H_{14}$, farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 206 bis 207°. Der Körper destillirt bei 400° und löst sich in warmer Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure mit dunkelmoosgrüner Farbe. Läſst man in eine siedend heiſse Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, eintropfen, so entsteht als Oxydationsproduct *Naphtacenchinon*, $C_{18}H_{10}O_2$. Die gelben Nadeln schmelzen bei 294° zu einer orangegelben Flüssigkeit. Schmilzt man das Chinon mit Kali bei 310°, so entsteht neben etwas Isoäthindiphtalid, das einem Oxydationsproceſs seinen Ursprung verdankt, Benzoësäure und β-Naphtoësäure. Mit rauchender Salpetersäure liefert das Naphtacenchinon *Nitronaphtacenchinon*, $C_{18}H_9(NO_2)O_2$, bei der Zinkstaubdestillation entstehen Naphtacen und *Dihydronaphtacen.* Behandelt man das Dihydronaphtacen in der Wärme mit rauchender Salzsäure, so erhält man citronengelbe Nadeln, die sich oberhalb 200° verfärben und gegen

[1]) Ber. 31, 1272—1286.

240° zu einer tiefrothen, zähen Flüssigkeit zusammensintern. Den Analysen zu Folge ist der Körper $C_{18}H_9NO_4$ nicht lediglich durch Nitrirung, sondern durch gleichzeitige Oxydation entstanden und mit dem oben erwähnten Nitronaphtacenchinon isomer. Isoäthindiphtalid liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Naphtacen und Dihydronaphtacen, also die gleichen Producte, die, wie schon oben erwähnt, Naphtacenchinon bei der Zinkstaubdestillation giebt. Destillirt man das Naphtacen noch einmal mit einem grofsen Ueberschufs von Zinkstaub, so verwandelt es sich in Dihydronaphtacen. Kocht man Isoäthindiphtalid in Gegenwart einiger Stäubchen Chlorzink mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, so entstehen die Diacet- resp. Dibenzoylderivate. Das *Diacetyldioxynaphtacenchinon*, $C_{22}H_{14}O_6$, krystallisirt aus Ligroin in orangegelben Nädelchen. Die Substanz beginnt bei 215° unter Röthung zu sintern, fliefst zwischen 220 bis 235° zu einer tiefrothen Flüssigkeit zusammen, die allmählich krystallinisch erstarrt und selbst bei 260° noch nicht schmilzt. Das *Dibenzoyldioxynaphtacenchinon*, $C_{32}H_{18}O_6$, krystallisirt aus Aethylbenzoat in derben, citronengelben Nadeln, die bei 320° zu sintern beginnen und etwa bei 334 bis 339° schmelzen. Durch diese beiden Verbindungen ist bewiesen, dafs das Isoäthindiphtalid zwei Hydroxylgruppen besitzt. Auf der Substitution dieser beiden Hydroxylgruppen beruht auch die Umsetzung, die Isoäthindiphtalid beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 145° erleidet. Es entsteht das *Dichlornaphtacenchinon*, $C_{18}H_8Cl_2O_2$. Die strohgelben Nadeln schmelzen bei 252 bis 254°. Durch Jodwasserstoffsäure wird dieser Dichlorkörper wieder zu Dihydronaphtacen reducirt. Auf einem Austausch der beiden Halogenatome beruht die Umsetzung dieser Substanz beim Erhitzen mit Anilin. *Dianilidonaphtacenchinon*, $C_{30}H_{20}N_2O_2$, schmilzt gegen 245°. Beim Eintragen von Isoäthindiphtalid in rauchende Salpetersäure entsteht *Naphtacendichinon*, $C_{18}H_8O_4$. Die kastanienbraunen Tafeln sublimiren in gelben Blättchen, die bei etwa 325° zusammensintern und bei 330 bis 333° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmelzen. Zur Prüfung der von Liebermann ausgesprochenen Vermuthung, dafs das Isoäthindiphtalid mit dem von V. Kaufman[1]) als Indenigo, $C_{18}H_8O_4$, bezeichneten Körper identisch sei, der zwei Wasserstoffe weniger enthält als das Isoäthindiphtalid, haben die Verfasser das Verhalten beider Körper in Substanz mit einander verglichen. Es zeigt sich, dafs beide Substanzen identisch sind.

[1]) JB. f. 1897, S. 2161 f.

Dem Isoäthindiphtalid kommt nach vorliegender Untersuchung folgende Constitutionsformel zu:



Op.

Chinone.

Amand Valeur. Chinone und Hydrochinone. Thermochemie [1]). — Auf Grund seiner Untersuchungen theilt der Verfasser die Verbrennungs- und Bildungswärmen des Benzochinons, Toluchinons, Thymochinons und der zugehörigen Hydrochinone mit und findet folgende Werthe, in Calorien ausgedrückt:

	Benzochinon	Toluchinon	Thymochinon	Hydrochinon	Hydrotoluchinon	Hydrothymochinon
Verbrennungswärme für 1 g	6091,2	6598,8	7764,9	6228,8	6744,7	7880,6
Molek. Verbrennungswärme a) bei const. Druck . . .	656,8	805,3	1274,6	685,4	836,9	1308,1
b) „ „ Volumen .	—	805,05	1273,4	—	836,3	1308,6
Bildungswärme aus den Elementen C, H und O .	+ 47,0	+ 61,8	+ 82,4	+ 87,3	+ 99,2	+ 117,6

Die Differenz der Bildungswärmen des Toluchinons und Benzochinons ist bedeutend (14,8 cal.), ebenso zwischen Benzol und Toluol (6,4 cal.). Dieselbe Erscheinung findet sich bei den Phenolen, Aminen u. a., bei denen die Differenzen zwischen dem ersten und zweiten Gliede der Reihe noch gröfser sind, für Phenol und o-Kresol 19,5, für Anilin und o-Toluidin 17,1. Abgesehen von den ersten Gliedern der Reihe findet man zwischen den Phenolen und Chinonen parallele Werthe: für o-Kresol und Thymol 19,7, für Toluchinon und Thymochinon 20,6. Die Differenz der Bildungswärmen eines Chinons und des zugehörigen Phenols scheint mit Ausnahme der ersten Glieder der Reihe eine constante Zahl, ungefähr 6, zu sein. Bei der Bildung der Hydrochinone aus den Chinonen wird die Wärmeentwickelung, welche die Reaction begleitet, in dem Mafse eine geringere, als das Molekulargewicht

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 13—15.

wächst; für Chinon, Toluchinon und Thymochinon und deren Hydrochinone betragen die Differenzen + 40,3, + 37,4, + 35,0.
Gthr.

Amand Valeur. Bildungswärme einiger Chinone mit hohem Molekulargewicht[1]). — Aus der Arbeit ergeben sich folgende thermochemischen Angaben:

	Verbrennungswärme bei constantem Volumen Cal.	Verbrennungswärme bei constantem Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
α-Naphtochinon	1103,4	1103,7	+ 46,8
β-Naphtochinon	1110,0	1111,3	+ 39,7
α-Naphtol	1187,6	1188,5	+ 30,5
β-Naphtol	1189,4	1190,3	+ 28,7
Anthrachinon	1547,9	1548,5	+ 47,7
Phenanthrenchinon . . .	1547,4	1548,0	+ 48,0
Retenchinon	2156,4	2158,0	+ 91,4

Es ergiebt sich, dafs man aus den Bildungswärmen einen Beweis für oder gegen die Diketoformel nicht ableiten kann. *Op.*

Amand Valeur. Ueber Chinonoxime[2]). — Verfasser hat folgende Verbindungen thermochemisch untersucht:

	Verbrennungswärme bei constantem Volumen Cal.	Verbrennungswärme bei constantem Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
Chinonoxim	715,5	715,4	+ 22,9
Thymochinonoxim . . .	1334,3	1335,3	+ 56,2
α-Naphtochinonoxim . .	1166,4	1166,5	+ 18,0
β-Naphtochinonoxim . . (β-Nitroso-α-naphtol)	1170,0	1170,4	+ 14,4
β-Naphtochinonoxim . . (α-Nitro-β-naphtol)	1169,6	1169,7	+ 14,8

Es ergiebt sich, dafs die Verbrennungswärme der Oxime etwa 60 Cal. höher ist als die der entsprechenden Chinone. Vergleicht man die mit den Chinonoximen isomeren Nitroproducte der Kohlenwasserstoffe mit einander, so zeigt es sich, dafs die Kohlen-

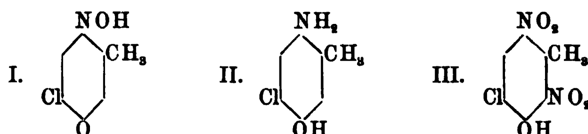
[1]) Compt. rend. **126**, 1148—1151; Bull. soc. chim. [3] **19**, 512—515. — [2]) Compt. rend. **126**, 1205—1208; Bull. soc. chim. [3] **19**, 515—517.

wasserstoffe eine um etwa 20 Cal. höhere Verbrennungswärme besitzen. *Op.*

F. Kehrmann. Zur Stereochemie der Chinonoxime. [2. Mittheilung][1]). — In der ersten Mittheilung[2]) wurde nachgewiesen, dafs die beiden Modificationen des Benzoyl- und des Methyläthers des Chlorchinonoxims nicht structurisomer, sondern höchstwahrscheinlich raumisomer sind. Zu Gunsten dieser Auffassung hat die Auffindung zweier gut charakterisirter Acetate des Oxims und ihre Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Eisessiglösung entschieden. In Gemeinschaft mit anderen Chemikern hat Verfasser die Versuche auf die Oxime des p-Dichlorchinons, des p-Chlortoluchinons und des p-Bromtoluchinons ausgedehnt, und zieht aus den beobachteten Thatsachen den Schlufs, dafs Raumisomerie gerade dann zur Erscheinung gelangt, wenn der Unterschied in der Stabilität der isomeren Formen relativ klein ist, dafs dagegen bei grofsem Stabilitätsunterschied, welcher durch einen hohen Grad von Asymmetrie des Moleküls bedingt sein kann, nur die stabileren Formen zur Beobachtung gelangen. I. *Ueber die Oxime des Monochlorchinons;* bearbeitet von Hugo Grab. Das aus dem Gemisch der beiden Acetylderivate mittelst 5 proc. Natronlauge regenerirte *Chlorchinonmonoxim*, $C_6H_4O_2NCl$, krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln und ist haltbar. Die mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltenen Acetylderivate werden durch fractionirte Krystallisation aus Benzol getrennt. Das schwer lösliche stabile Acetylderivat, $C_8H_6O_3NCl$, bildet bernsteingelbe, vierseitige Prismen vom Schmelzp. 166 bis 167°, die leicht lösliche labile Modification blättrige oder tafelförmige, ebenfalls bernsteingelbe Krystalle vom Schmelzp. 136 bis 137°. Durch längeres Stehenlassen ihrer Lösungen oder durch wiederholtes Umkrystallisiren wandelt sich die labile Form langsam theilweise in die stabile um. Aus beiden Acetylderivaten entsteht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ein und dasselbe, bei 111° schmelzende *Dinitrochlorphenol* ($NO_2:NO_2:Cl = 2:4:6$) und durch Reduction das bei 152° schmelzende *Aminochlorphenol* ($NH_2:Cl = 4:6$). Letzteres liefert ein *Diacetylderivat*, $C_{10}H_{10}O_3NCl$ (Nadeln aus Wasser), vom Schmelzp. 124°. *Chlorchinondioxim*, $C_6H_5O_2N_2Cl$, entsteht aus dem Monoxim und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung, wird durch Ueberführung in das *Diacetylderivat*, $C_{10}H_9O_4N_2Cl$ (Prismen aus Benzol, Schmelzp. 171 bis 172°), gereinigt und scheidet sich aus

[1]) Ann. Chem. 303, 1—33. — [2]) Daselbst 279, 27; JB. f. 1894, S. 1680.

Alkohol in kugeligen Krystallaggregaten ab. Weder von diesem Dioxim, noch von seinem Diacetylderivat konnten verschiedene Formen beobachtet werden. Durch Oxydation des Dioxims mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 entsteht *1-Chlor-3,6-dinitrobenzol*, $C_6H_3O_4N_2Cl$, welches hellgelbe Krystalle (aus Ligroin) vom Schmelzp. 60° bildet. Durch Reduction dieses Dinitrokörpers oder des Dioxims erhält man das *2-Chlor-1,4-diaminobenzol*, $C_6H_7N_2Cl$ (gelbliche, prismatische Krystalle aus Ligroin), vom Schmelzp. 64°, welches ein Dichlorhydrat, $C_6H_9N_2Cl_3$ (grau gefärbte Krystalle), und ein *Diacetylderivat*, $C_{10}N_{11}O_2N_2Cl$ (weifse Nadeln aus Toluol-Alkohol), vom Schmelzp. 196°, liefert. — II. *Ueber das Monoxim des p-Dichlorchinons;* bearbeitet von Hugo Grab. Das aus Chlorchinon und concentrirter Salzsäure erhaltene Dichlorchinon liefert beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung ein *Monoxim*, $C_6H_3O_2NCl_2$, welches, aus Benzol umkrystallisirt, sich zwischen 155 und 160° zersetzt und ein *Acetylderivat*, $C_8H_5O_3NCl_2$ (gelbe Prismen aus Benzol), vom Schmelzp. 149° giebt. — III. *Ueber die Monoxime des 4-Chlortoluchinons;* bearbeitet von M. Tichwinsky. Das Monoxim des 4-Chlortoluchinons besitzt die Formel I und existirt in zwei stereoisomeren Formen, welche in den Estern und Salzen erhalten bleiben.



Die Trennung der isomeren Monoxime gelingt durch fractionirte Krystallisation aus Toluol. Das schwer lösliche Isomere krystallisirt aus Alkohol in braungelben Prismen, aus Toluol in Nadeln, zersetzt sich bei 170° und ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Toluol. Das leicht lösliche Isomere krystallisirt aus Alkohol und aus Toluol in hellgelben Nadeln, zersetzt sich gegen 165° und ist in Wasser fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol oder Toluol. Aus der Lösung des leicht löslichen Isomeren in Toluol oder Alkohol erhält man nach längerem Stehen Krystalle der schwer löslichen Modification. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat giebt das schwer lösliche Oxim stets ein Gemisch zweier Acetate, $C_9H_8O_3NCl$, vom Schmelzp. 158 bis 159° und Schmelzp. 141 bis 142°. Das leicht lösliche Oxim giebt ausschliefslich das Acetat vom Schmelzp. 141

bis 142°. Durch Verseifung mit kalter verdünnter Natronlauge wurde aus dem schwer löslichen Acetat vom Schmelzp. 158 bis 159° das schwer lösliche, aus dem leichter löslichen Acetat das leicht lösliche Oxim erhalten. Durch Reduction der Oxime mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man ein und dasselbe *Aminochlorkresol*, C_7H_8NOCl (Formel II), welches farblose Krystallblätter vom Schmelzp. 204 bis 205° bildet und ein *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{12}O_3NCl$ (Nadeln aus Benzol), vom Schmelzp. 162° giebt. Durch Erwärmen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhält man aus beiden Oximen ein *Dinitrochlorkresol*, $C_7H_5O_5N_2Cl$ (Formel III), welches sich aus Alkohol in hellgelben, blätterigen Krystallen vom Schmelzp. 108° abscheidet. — IV. *Ueber die Monoxime des 4-Bromtoluchinons;* bearbeitet von C. Rüst. Das 4-Bromtoluchinon verhält sich gegen Hydroxylaminchlorhydrat genau wie das Chlorderivat, d. h. liefert zwei gut charakterisirte, raumisomere Monoxime. Zur Darstellung des *4-Bromtoluchinons*, $C_7H_5O_2Br$ (gelbe Tafeln aus Alkohol, Schmelzp. 105°), behandelt man das Toluchinon mit rauchender Bromwasserstoffsäure und oxydirt dann das Hydrochinon mit schwefelsaurer Chromsäurelösung. Das schwer lösliche *Monoxim*, $C_7H_6O_2NBr$, bildet bräunlichgelbe Nadeln, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Toluol schwer löslich und zersetzt sich bei 186°. Das leicht lösliche Isomere krystallisirt aus Toluol in hellgelben Nädelchen, zersetzt sich bei 178 bis 180° und ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Toluol. Das schwer lösliche Oxim giebt als Hauptproduct ein *Acetat*, $C_9H_8O_3NBr$ (bernsteingelbe Prismen aus Benzol), vom Schmelzp. 166 bis 167°. Aus dem leichter löslichen Oxim entsteht ausschliefslich ein *Acetat* (hellgelbe Nadeln aus Benzol) vom Schmelzp. 131 bis 132°. Das niedrig schmelzende Acetat giebt bei der Verseifung leicht lösliches, das hoch schmelzende schwer lösliches Oxim. *Aminobrom-m-kresol*, $C_7H_8ONBr(CH_3:OH:Br:NH_2 = 1:3:4:6)$, wird aus beiden Oximen durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten, bildet silberglänzende Blätter, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Essigsäure leicht löslich, zersetzt sich zwischen 205 und 208° und liefert ein *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{12}O_3NBr$ (Prismen aus Toluol), vom Schmelzp. 171 bis 172°. *Dinitrobrom-m-kresol*, $C_7H_5O_5N_2Br(CH_3:NO_2:OH:Br:NO_2 = 1:2:3:4:6)$, entsteht aus beiden Oximen durch Erwärmen mit mäfsig concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade, scheidet sich aus Ligroin in gelben, octaëdrischen Krystallen vom Schmelzp. 115 bis 116° aus und giebt ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes

Ammoniumsalz. *Trinitrokresol*, $C_7H_5O_7N_3$ ($CH_3:NO_2:OH:NO_2:NO_2$ = 1:2:3:4:6), bildet sich aus beiden Oximen durch Erhitzen mit Salpetersäure zum Sieden und krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 106 bis 107°. Bei der Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin auf 4-Bromtoluchinon wird das in Ortho-Stellung zum Methyl stehende Chinonsauerstoffatom ersetzt unter Bildung von zwei raumisomeren Benzyläthern des 4-Bromtoluchinonmonoxims. Der etwas schwerer lösliche *Benzyläther*, $C_{14}H_{12}O_2NBr$, krystallisirt aus Ligroin in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96°, der isomere Aether in orangegelben, dicken Prismen vom Schmelzp. 80 bis 81°. *Min.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Erzeugung von Chinonoximfarbstoffen auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 99486][1]). — Das Gewebe wird mit dem Gemisch eines Phenols (Resorcin, α- oder β-Naphtol, Dioxynaphtalin-2,7), einer Beize für *Chinonoximfarbstoffe* (Eisen-, Chrom- oder Kobaltsalze) und einer Säure imprägnirt und zur Entwickelung durch eine neutrale Nitritlösung gezogen. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Darstellung und Fixirung von Chinonoximfarbstoffen auf der Faser. [Franz. Pat. Nr. 275705][2]). — Nach diesem Verfahren geschieht die Darstellung der Chinonoximfarbstoffe auf der Faser selbst. Man druckt auf das Gewebe ein Gemisch eines Phenols, einer organischen Säure oder eines solchen anorganischen Salzes, das im Stande ist, salpetrige Säure aus Natriumnitrit in Freiheit zu setzen, und eines Metallsalzes, das als Beize für Chinonoximfarbstoffe dienen kann. Hierauf wird getrocknet und durch eine heifse Natriumnitritlösung passirt, wobei sich dann der Farbstoff sofort bildet. Oder man foulardirt das Gewebe mit einer Nitritlösung, trocknet und bedruckt mit der oben aufgeführten Mischung von Phenol, Säure und Beize. So wird beispielsweise für Russischgrün eine Druckfarbe aus 46 g Resorcin, 58 g Eisensulfat, 62 g Weinsäure und 834 g Verdickung aufgedruckt und durch eine 5 proc. heifse Natriumnitritlösung passirt. Eine andere Druckfarbe für Olivgrün besteht aus 50 g α-Naphtol, 141 g Acetin, 50 g Eisensulfat, 53 g Weinsäure, 706 g Verdickung. Nach dem Entwickeln der Farbe wird getrocknet und gewaschen. Oder man bedruckt das mit Natriumnitrit präparirte Gewebe mit einer Druckfarbe aus 20 g Resorcin, 200 g Eisenacetat von 12° Bé., 100 g Essigsäure von 7° Bé., 280 g Wasser, 400 g Britischgrün, trocknet und wäscht. Man erhält so ein sehr

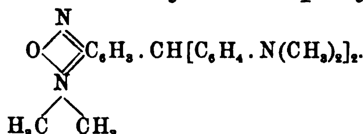
---

[1]) Patentbl. 19, 793. — [2]) Chemikerzeit. 22, 625.

tiefes und bläuliches Russischgrün. Als Reserve unter Chinonoximfarbstoffen kann Natronlauge verwendet werden. *Min.*

Paul Friedländer und Siegfried Blumenfeld in Wien. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus Chinonen und Phenolen. [D. R.-P. Nr. 96565][1]). — Beim Erhitzen von Chinonen mit aromatischen Phenolen entstehen farblose, in Alkalien leicht lösliche Condensationsproducte, welche durch den Sauerstoff der Luft in gefärbte Condensationsproducte übergehen. Beschrieben werden die Condensationsproducte aus Benzochinon. α- und β-Naphtochinon mit Resorcin, Pyrogallol und α-Naphtol. *Min.*

Richard Möhlau. Ueber eine neue Reaction der p-Chinone und der p-chinoiden Verbindungen[2]). — Durch Einwirkung von Benzhydrolen auf p-Chinone und p-chinoide Verbindungen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur entstehen unter Wasseraustritt gelbfarbige, gut krystallisirende Verbindungen, welche Triphenylmethanderivate darstellen, zugleich aber noch chinonartigen Charakter besitzen, da sie zu Hydrochinon reducirbar sind. Der Eintritt des Benzhydrolrestes erfolgt orthoständig zum Chinonsauerstoff. Aus Benzochinon erhält man das in gelben Prismen krystallisirende *Benzochinondiphenylmethan*, $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$, vom Schmelzp. 238°. Aus α-Naphtochinon und Diphenylcarbinol entsteht das in gelben Prismen vom Schmelzp. 185° krystallisirende *α-Naphtochinondiphenylmethan*, $C_{10}H_5O_2 . CH(C_6H_5)_2$. Das Michler'sche Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol erzeugt mit α-Naphtochinon das in dunkelrothen Blättchen vom Schmelzp. 167° krystallisirende basische *α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan*, $C_{10}H_5O_2 . CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$, mit p-Nitrosophenol das dunkelgelbe Prismen vom Schmelzp. 217° bildende basische *p-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan*, $HO . N : C_6H_3(:O) . CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$, mit p-Nitrosodimethylanilin das in gelben Prismen vom Schmelzp. 212° krystallisirende *p-Nitrosodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan*,

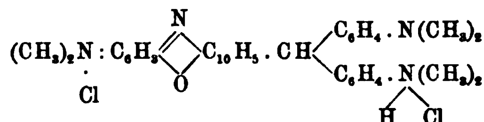


Auch Chinonimidfarbstoffe vermögen sich mit Benzhydrolen zu condensiren. Aus Meldolablau und Michler'schem Hydrol ent-

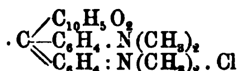
---

[1]) Patentbl. 19, 288; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2198 f. — [2]) Ber. 31, 2351—2352.

steht ein blauer Farbstoff, welcher als Chlorhydrat die Zusammensetzung:



besitzt. Die Derivate der alkylirten Amidobenzhydrole können als Triphenylmethanleukobasen aufgefafst werden. Durch Oxydation verwandeln sie sich in neue, zwei verschiedene Chromophore enthaltende Farbkörper. Aus α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan z. B. geht in saurer Lösung durch Bleisuperoxyd der sowohl der Chinon- wie der Triphenylmethanreihe zugehörige blaue Farbstoff von der Constitution



hervor. *Min.*

Heinr. Klinger und Wilh. Kolvenbach. Die Bildung von Acetohydrochinon aus Acetaldehyd und Benzochinon im Sonnenlicht[1]). — Wird fein gepulvertes Benzochinon mit frisch destillirtem Acetaldehyd, im Rohre eingeschlossen, der directen Sonnenstrahlung ausgesetzt, so entsteht nach dreimonatlicher Belichtung neben Benzochinhydron in guter Ausbeute das *Acetohydrochinon*, $CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2$, welches mit dem von Nencki und Schmid durch Erhitzen von Hydrochinon und Eisessig mit Chlorzink erhaltenen Körper identisch ist. Acetohydrochinon sublimirt in langen, grüngelben Nadeln vom Schmelzp. 202°, löst sich sehr leicht in Alkohol, sehr wenig in Benzol und in Aether, in kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heifsem leichter löslich; in Natronlauge, in Ammoniak und Sodalösung löst es sich mit gelber Farbe. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid indigblau. *Acetohydrochinondibenzoat*, $C_{22}H_{16}O_5$, mit Hülfe von Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol-Benzol in farblosen, gut ausgebildeten Prismen, die bei 113° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol. Das diesem Ester entsprechende *Phenylhydrazon* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strohgelben, glänzenden Nädelchen, die bei 148° schmelzen. *Acetohydrochinonmonoacetat*, $C_{10}H_{10}O_4$, bildet sich beim Kochen einer Lösung von Acetohydrochinon in Essigsäureanhydrid. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt es in breiten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 91° schmelzen. Es löst sich in Aether, Alkohol und

[1]) Ber. 31, 1214—1216.

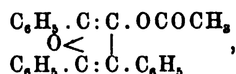
Benzol leicht, in heifsem Wasser schwer. Das diesem Acetat entsprechende *Phenylhydrazon*, $CH_3 . C(:N . NH . C_6H_5) . C_6H_3(OH)(O.OC.CH_3)$, in essigsaurer Lösung dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol in beinahe farblosen Nadeln, die bei 147° schmelzen. Das *Acetohydrochinondiacetat*, $CH_3.CO.C_6H_3(O.CO.CH_3)_2$, entsteht, wenn man Acetohydrochinon mit Hülfe von Essigsäureanhydrid in Acetylchlorid auflöst und diese Lösung einige Zeit kocht. Es krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in schönen klaren Nadeln vom Schmelzp. 68°. *Min.*

Alfred Biltris. Beitrag zum Studium der Phenochinone und der Chinhydrone[1]). Zweite Mittheilung[2]): Gemischte Phenochinone. — Läfst man zwei verschiedene Phenole auf das gleiche Chinon, wie z. B. Phenol und Kresol, auf das gewöhnliche Chinon einwirken, so kann sich entweder das gemischte Phenochinon oder ein Gemisch gleicher Mengen von gewöhnlichem Phenochinon und von Kresochinon bilden. Zur Entscheidung dieser Frage müssen diese drei Producte genau bekannt sein. Da dies für das Kresochinon nicht zutrifft, so untersucht Verfasser zunächst die Kresochinone, und zwar stellt er das p- und o-Product dar. Vermischt man zwei Theile p-Kresol mit einem Theil Benzochinon — beide in siedendem Petroläther aufgelöst —, so scheiden sich rothe Krystallnadeln ab. Das *p-Kresochinon*, $[C_6H_4O:2(CH_3-C_6H_4-OH)]$, schmilzt bei 62°. Das *o-Kresochinon* wird in analoger Weise dargestellt und krystallisirt in rothen Nadeln vom Schmelzp. 64°. Das *m-Kresochinon* konnte Verfasser nicht darstellen, weil das m-Kresol mit Chinon nicht reagirt. Beim Auflösen äquimolekularer Mengen von Phenol, p-Kresol und Chinon in Aether entsteht das *p-Kresophenochinon*, $\left(HO-C_6H_5 . C_6H_4O_2-C_6H_4<^{OH}_{CH_3}\right)$. Die rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 48° zersetzen sich rasch. Das *o-Kresophenochinon* entsteht auf analoge Weise. Die ebenfalls rothbraunen Nadeln schmelzen bei 67°. Läfst man eine ätherische Lösung von Chinon, Thymol und Phenol verdunsten, so erhält man das *Thymophenochinon*, $\left(HO-C_6H_5 . C_6H_4O_2 . C_3H_7-C_6H_3<^{OH}_{CH_3}\right)$. Die anfangs rothen Krystalle verwandeln sich allmählich in schwarze. Der Schmelzp. liegt gegen 127°. Durch fractionirte Krystallisation ist es unmöglich, diese gemischten Phenochinone zu trennen. Verfasser untersucht dann weiter die Einwirkung von 2 Mol. desselben Phenols auf substituirte Chinone. Durch Vermischen von

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 44—67. — [2]) Daselbst [3] 32, 286.

2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Toluchinon in ätherischer Lösung entsteht das *Phenotoluchinon*, (C_6H_5–$C_6H_3O_2$. 2 C_6H_5OH), eine syrupartige Flüssigkeit, die in einer Kältemischung erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 18°. Auf ähnliche Weise entsteht das *Phenothymochinon*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}{>}C_6H_2O_2$. 2 C_6H_5–OH. Die letzteren Verbindungen sind von den früher erwähnten, obwohl sie die gleiche empirische Zusammensetzung besitzen, vollkommen verschieden. Verfasser bestimmt das Molekulargewicht einiger dieser Verbindungen durch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung. Aus ihnen folgt, dafs diese Körper in neutralen Lösungsmitteln sich wie additionelle Verbindungen verhalten und vollkommen gespalten sind. Aber auch aus der von Jackson und Oenslager aufgestellten Constitutionformel, die diese Körper als eine Art von Hemiacetalen deutet, läfst sich das Verhalten dieser Substanzen erklären. *Op.*

Johannes Thiele. Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon und Dibenzoylstyrol[1]). — Während Essigsäureanhydrid für sich oder bei Gegenwart von Natriumacetat auf Chinon unter starker Verschmierung und Bildung von Hydrochinondiacetat einwirkt, entsteht in Gegenwart einer geringen Menge von Schwefelsäure *Oxyhydrochinontriacetat*, $C_6H_4O_2 + 2(CH_3CO)_2O = C_6H_3(O.COCH_3)_3 + CH_3.COOH$. Das Triacetat besitzt den Schmelzp. 96,5 bis 97° und zeigt einige Farbenreactionen, die auf der leichten Abspaltung von Oxyhydrochinon beruhen. Das Triacetat läfst sich leicht durch Säuren oder Alkalien verseifen und man erhält so Oxyhydrochinon. — *Dibenzoylstyrol*,

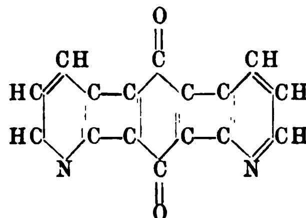


reagirt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in analoger Weise. Das entstehende gesättigte γ-Diketon geht sofort in ein Furanderivat über. Die glänzenden Prismen schmelzen bei 135°. Die geringsten Spuren des Acetates lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll hellgrüner Fluorescenz. Das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wirkt auch auf zahlreiche andere Körper sehr energisch acetylirend, so erhält man aus beiden Naphtochinonen dasselbe *1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat*, aus Terephtalaldehyd ein Tetraacetat $C_6H_4[CH(OCOCH_3)_2]_2$. *Op.*

[1]) Ber. 31, 1247—1249.

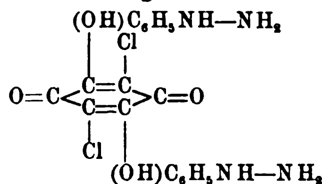
H. Imbert und J. Pagès. Einwirkung von Sulfanilsäure auf Chloranil in Gegenwart von Kali[1]). — Man löst in 200 ccm Wasser 41,8 g (2 Mol.) der Sulfanilsäure unter Zusatz der hierzu nöthigen Menge Kalilauge. Hierzu giebt man 24,6 g (1 Mol.) Tetrachlorchinon, kocht und trägt in die Lösung kleine Stückchen Kalihydrat ein. Es scheiden sich bronzefarbige Krystalle aus, die man aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen gelben Nadeln stellen die Verbindung $SO_3K-C_6H_4-NH-C_6Cl_2O_2-NH-C_6H_4-KSO_3$ dar. Baryum- und Bleisalze geben in der wässerigen Lösung Niederschläge. Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze sind ohne Einwirkung. — Bromanil verhält sich unter den gleichen Bedingungen wie Tetrachlorchinon. *Op.*

H. Imbert. Einwirkung von Chloranil auf Pyridin[2]). — Löst man 2 Mol. (31,6 g) Pyridin in 150 bis 200 ccm Alkohol und giebt 1 Mol. (49,2 g) Chloranil in kleinen Portionen zu, so scheiden sich, wenn man längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt hat, aus der rothbraunen Lösung Krystalle ab, die, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, goldgelbe Nadeln bilden. Dem Körper kommt folgende Constitutionsformel zu:



Die Verbindung krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Auf 105° erhitzt, zersetzt sie sich nicht. Bei der Destillation spaltet sie Pyridin ab. *Op.*

A. Descomps. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloranilsäure[3]). — Läfst man Phenylhydrazin (3 Mol.) auf Chloranilsäure in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht ein Körper von folgender Zusammensetzung:

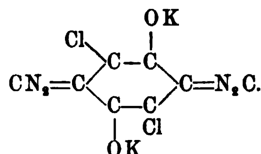


[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 575—576. — [2]) Daselbst, S. 1008—1009. — [3]) Compt. rend. 127, 665—667.

Die Reaction vollzieht sich also analog, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin oder Hydrochinon. *Op.*

H. Imbert. Einwirkung von Cyanamid auf Bromanil in Gegenwart von Kali[1]). — Cyanamid in alkoholischer oder wässeriger Lösung wirkt selbst beim Kochen auf Bromanil nicht ein. Giebt man in die kochende Lösung einige Stücke Kali, so färbt sich die Lösung grüngelb. Das grüne Product kann man leicht auf folgende Weise isoliren. Zu 24,6 g (1 Mol.) feingepulvertem Tetrabromchinon giebt man eine Lösung von 8,4 g (2 Mol.) Cyanamid in 100 ccm Wasser. Zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit giebt man einige Stücke Kali; jedoch mufs stets ein Ueberschufs von Bromanil vorhanden sein. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Lösung lange Nadeln aus, von denen die einen — wahrscheinlich in Folge Polychroismus — grün, die anderen braungelb gefärbt sind. Die Verbindung stellt das *Dikaliumsalz* des *Dicyaniminodibromdioxychinons* dar, von der Zusammensetzung $CN_2 : C_6Br_2(OK)_2 : N_2C + 2 H_2O$. Die wässerige Lösung färbt sich bei Zusatz einer Säure violett. Das Dikaliumsalz giebt mit Silbernitrat ein unlösliches Silbersalz und mit Chlorbaryum ein lösliches Baryumsalz. — Chloranil verhält sich analog. *Op.*

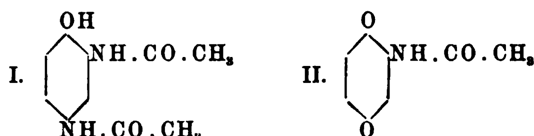
H. Imbert. Einwirkung von Cyanamid auf Chloranil in Gegenwart von Kali[2]). — In ähnlicher Weise wie früher[3]) bei der Einwirkung von Cyanamid auf Bromanil hat Verfasser mit Chloranil eine analoge Verbindung $CN_2{=}C_6Cl_2(OK)_2{=}N_2C$, das *Dikaliumsalz des Dicyaniminodichlordioxychinons*, dargestellt. Die Nadeln sind, ebenfalls wie die früher beschriebenen, durch Polychroismus theils grün, theils braun gefärbt. Die Verbindung krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Mit Silbernitrat bildet sich ein Silbersalz. Beim Kochen des Dikaliumsalzes mit überschüssiger Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und es entsteht beim Ansäuern ein Niederschlag von orangefarbigen Nadeln der Chloranilsäure. Es kommt also der Substanz folgende Constitutionsformel zu:



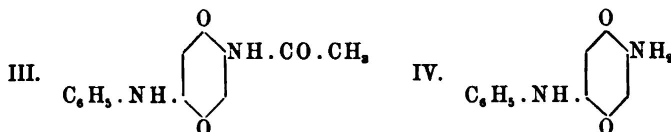
Die früher beschriebene Bromverbindung hat die analoge Constitution. *Op.*

[1]) Compt. rend. **126**, 529—530. — [2]) Daselbst, S. 1879—1880. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat.

F. Kehrmann und Gabriel Bahatrian. Zur Kenntnifs des Aminochinons[1]). — Das Acetylderivat des noch unbekannten Aminochinons haben Verfasser in guter Ausbeute auf dem folgenden Wege erhalten. Gewöhnliches 1, 2, 4 - Diamidophenol wird in sein Triacetylderivat und dieses durch partielle Verseifung in Diacetaminophenol (Formel I) verwandelt. Letzteres geht unter der Wirkung schwefelsaurer Chromsäurelösung glatt in *Acetaminochinon* (Formel II) über:

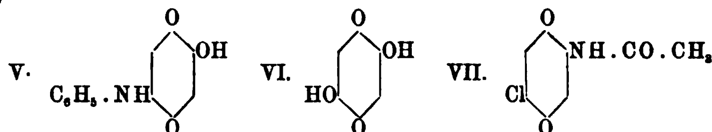


Das Aminochinon aus seinem Acetylderivat zu erhalten, gelang nicht. — *Triacetyldiaminophenol*, $C_{12}H_{14}O_4N_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln oder in dicken Prismen, schmilzt bei 180 bis 182° und ist in organischen Solventien leicht löslich. — *Diacetaminophenol*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 220 bis 222° und löst sich leicht in Alkohol und Essigsäure. — *Acetaminochinon*, $C_8H_7O_3N$, krystallisirt in rothgelben, dicken Prismen vom Schmelzp. 142°, ist leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *Acetaminohydrochinon*, $C_8H_9O_3N$, aus dem Acetaminochinon durch Behandeln mit schwefliger Säure dargestellt, bildet grauweifse, körnige Krystalle vom Schmelzp. 100° und ist leicht löslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — *Anilinoacetaminochinon*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (Formel III), entsteht durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Acetaminochinons mit Anilin, bildet fast schwarze, glitzernde Nadeln und schmilzt bei 278 bis 280° unter Zersetzung. — *Phenyldiaminochinon*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (Formel IV), bildet sich, wenn man das Anilinoacetaminochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und die ammoniakalische Lösung des entstandenen Phenyldiaminohydrochinons mit Luft schüttelt.



[1]) Ber. 31, 2399—2403; vgl. auch JB. f. 1897, S. 2206 ff.

Es krystallisirt aus Eisessig in glitzernden, violettbraunen Blättchen vom Schmelzp. 280 bis 282° und ist in Wasser und Alkohol unlöslich. — *Anilinooxychinon*, $C_{12}H_9O_3N$ (Formel V), bildet sich neben Dioxychinon (s. u.), wenn man Phenyldiaminochinon mit ganz verdünnter Natronlauge bis zur erfolgten Lösung erhitzt. Es bildet violettschimmernde Blättchen, ist in Wasser unlöslich und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 228 bis 230° unter Zersetzung. — *Dioxychinon* (Formel VI). Diese schon bekannte Verbindung entsteht aus Anilinooxychinon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. — *Chloracetaminochinon*, $C_8H_6O_3NCl$ (Formel VII), bildet sich, wenn man Acetaminochinon in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure digerirt und das so erzeugte Chloracetaminohydrochinon mit schwefelsaurer Chromsäurelösung oxydirt.

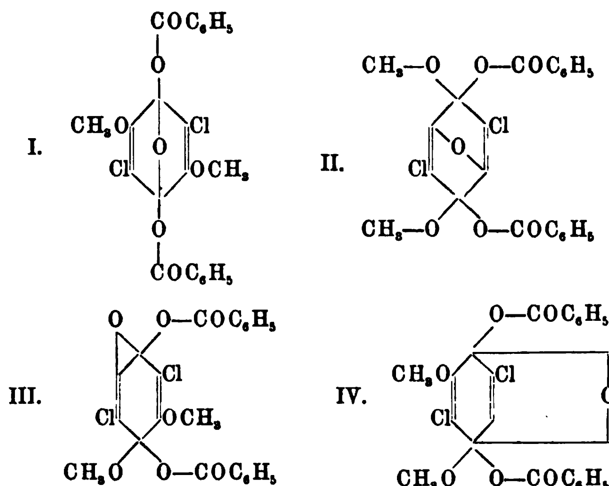


Es krystallisirt aus heifsem Wasser oder aus Alkohol in goldgelben Prismen vom Schmelzp. 174 bis 175°. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man in analoger Weise das *Bromacetaminochinon*, welches grofse, goldgelbe Blätter aus Alkohol bildet, bei 183 bis 185° schmilzt und in Wasser fast unlöslich ist. *Min.*

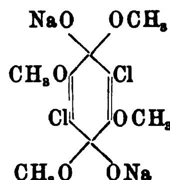
C. Loring Jackson und H. A. Torrey. Ueber das Oxyd des Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetals [1]. — Jackson und Grindley hatten seiner Zeit [2] durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetal einen Körper erhalten, dem sie die Formel: $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2O$, zuertheilten. Das weitere Studium dieser Verbindung läfst den Verfassern diese Auffassung als nicht gerechtfertigt erscheinen; die Substanz mufs vielmehr als das Oxyd des Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetals betrachtet werden. Die Frage, ob das Sauerstoffatom an ein oder zwei Kohlenstoffatome des Benzolringes gebunden sei, wurde in letzterem Sinne entschieden, da nach Versuchen ein Keton oder Phenol nicht vorliegt. Bei Bindung des Sauerstoffs an zwei Kohlenstoffatome lassen sich folgende vier Formeln aufstellen:

---

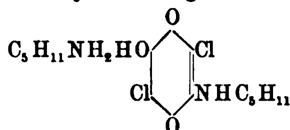
[1]) Amer. Chem. J. 20, 395—430. — [2]) Daselbst 17, 644; JB. f. 1895, S. 1976.



Dafs I und II unzutreffend sind, geht aus dem Verhalten des Oxyds zu Isoamylamin und Natriummethylat hervor. Eine exacte Entscheidung zwischen III oder IV gelang nicht. Gestützt auf die Thatsache, dafs Anhydridbildung und ähnliche Kuppelungen zwischen Atomgruppen für solche in Orthostellung charakteristisch sind, halten die Verfasser III für richtig. — *Der experimentelle Theil* bringt zunächst zusammenhängend den Weg zur Gewinnung des Oxydes: 1. Umwandlung von Chloranil in Dichlordiphenoxychinon durch concentrirte wässerige Lösung von Phenolkali: $C_6Cl_4O_2 + 2KOC_6H_5 = C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2 + 2KCl$. 2. Herstellung des Dichlordimethoxydimethylhemiacetals: $C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2 + 4NaOCH_3 = C_6Cl_2(OCH_3)_2(ONa)_2(OCH_3)_2 + 2NaOC_6H_5$. 3. Herstellung des Dibenzoylacetals: $C_6Cl_2(OCH_3)_2(ONa)_2(OCH_3)_2 + 2C_6H_5.COCl = 2NaCl + C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2(OCH_3)_2$. 4. Behandlung des Dibenzoylacetals mit heifser Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44): $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2(OCH_3)_2 + H_2O = C_6Cl_2OCH_3O(OCOC_6H_5)_2OCH_3 + 2CH_3OH$. — Die *Molekulargewichtsbestimmung* (nach Beckmann's Siedepunktsmethode) des Oxyds ergab die Zahl 474, während die vorstehende Formel 463 verlangt. Durch das Sauerstoffatom können also nicht zwei Benzolringe verbunden sein. — *Warme Natronlauge*, selbst in verdünntem Zustande, löst das Oxyd leicht unter Bildung von *chloranilsaurem Natron*. — Bei *Einwirkung von Natriummethylat* auf das Oxyd entsteht die Natriumverbindung des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals,



aus dessen wässeriger Lösung durch Salzsäure das Acetal selbst, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2(OCH_3)_2$, als weifser, flockiger Niederschlag gefällt wird. Durch Kochen des Acetals mit verdünnter Salzsäure entsteht ein rother, krystallinischer Körper vom Schmelzp. 141: Dichlordimethoxychinon. — Dasselbe Methylhemiacetal und nicht, wie beabsichtigt, ein gemischtes Aethylmethylhemiacetal wurde aus Natriummethylat und dem Aethyloxyd, $C_6Cl_2(OC_2H_5)O(OCOC_6H_5)_2$ OC_2H_5, erhalten. Umgekehrt giebt das Methyloxyd und Natriumäthylat ein Aethylhemiacetal. Wahrscheinlich läfst sich in diesen substituirten Chinonen mit Hülfe der Natriumalkoholate jedes Alkoholradical durch irgend ein anderes ersetzen. Die Herstellung von Acetalen mit gemischten Alkoholradicalen gelang den Verfassern bisher nicht. — *Einwirkung von Isoamylamin auf das Oxyd.* Setzt man zu einer Lösung von 3 g Oxyd in heifsem Benzol 4,5 g Isoamylamin, so bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, dessen grofse Unbeständigkeit die genaue Analyse bisher vereitelte. Bei länger fortgesetztem Erwärmen des Reactionsgemisches nimmt der gelbe Körper purpurrothe Färbung an und geht theilweise in Lösung. Es hat sich jetzt das *Isoamylaminsalz* des *Dichlorisoamylamidooxychinons* gebildet:



Es krystallisirt aus Mischung von Benzol und etwas Methylalkohol in purpurrothen Nadeln, die sich beim Erhitzen in das freie Phenol und Isoamylamin spalten. Leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, löslich in Aceton und Essigäther, weniger gut in kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. — Das *Silbersalz des Dichlorisoamylamidooxychinons*, $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)OAgO_2 . 2H_2O$, wird in olivgrünen Nadeln erhalten bei Fällung der kalten, verdünnten Lösung des Isoamylaminsalzes in Alkohol mit Ueberschufs von Silbernitrat, gelöst in Wasser. Bei 110° C. verlieren die Nadeln das Krystallwasser, wobei sie rothe Färbung annehmen. Fällt man eine

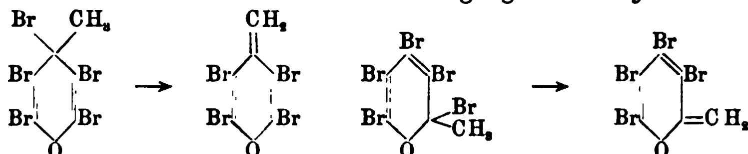
warme, concentrirte Lösung, so entsteht ebenfalls das wasserfreie Salz in Form eines rothen, gelatinösen Niederschlags. — Das *Baryumsalz*, $[C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)OO_2]_2Ba . 2H_2O$, fällt aus einer alkoholischen Lösung des Isoamylaminsalzes bei Zusatz von Baryumchlorid mit violetter Farbe aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Aus vorgenannten Salzen wird durch Säuren das freie Phenol, das *Dichlorisoamylamidooxychinon*, $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)OHO_2$, in Freiheit gesetzt. Schwarzbronzene, flache Nadeln vom Schmelzp. 188° C., die in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und Aceton leicht, in Ligroin schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind. Auch starke Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung auf. Alle Lösungen zeigen purpurrothe Färbung. — *Einwirkung von Isoamylamin auf Chloranil* in heifser Benzollösung führt zu *Dichlordiisoamylamidochinon*, $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)_2O_2$. Krystallisirt in langen, dunkelrothen Tafeln vom Schmelzp. 224 bis 225° C., die in Wasser völlig, in Alkohol fast unlöslich, in kaltem Benzol wenig löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Zersetzung. — Dasselbe Chinon entsteht sowohl aus Isoamylamin und Dichlordimethoxychinondimethyldibenzoylacetal wie aus Isoamylamin und Dichlordimethoxychinon. Diese Versuche zeigen, dafs Isoamylamin die Methoxygruppe vertreten und ein Benzoylmethylacetal in das entsprechende Chinon umwandeln kann, sind also hinsichtlich der Einwirkung dieses Amins auf das Methyloxyd sehr lehrreich. — Setzt man zu Chloranilsäure, in warmer alkoholischer Lösung, Isoamylamin in grofsem Ueberschufs, so entsteht das *Isoamylaminsalz der Chloranilsäure*, $C_6Cl_2(OHNH_2C_5H_{11})_2O_2$, eine purpurrothe, krystallinische Substanz. In Alkohol wenig löslich, in den übrigen Lösungsmitteln unlöslich. — Die Einwirkung von Diisoamylamin auf das Oxyd giebt in analoger Weise das *Diisoamylaminsalz* des *Dichlordidiisoamylamidooxychinons*, $C_6Cl_2(C_5H_{11})_2N[OHNH(C_5H_{11})_2]O_2$; aus heifsem Ligroin röthlichbraune Krystalle, die bei 168 bis 169° C. schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus der alkoholischen Lösung fällen Säuren das freie Oxychinon als Oel aus. — Diisoamylamin und Chloranil setzen sich in heifsem Benzol um zu *Dichlordidiisoamylamidochinon*, $C_6Cl_2[(C_5H_{11})_2N]_2O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in röthlichschwarzen Nadeln. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in anderen Mitteln leicht löslich; giebt beim Stehen an der Luft Diisoamylamin ab, so dafs auch der Schmelzpunkt nicht festzustellen ist. — Das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf das Oxyd konnte seiner geringen Beständigkeit wegen nicht analysirt werden. Hydroxyl-

amin scheint überhaupt nicht zu reagiren. — Für vergleichende Versuche mit den correspondirenden Benzoylacetalen wurden folgende beiden Verbindungen hergestellt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die (in Aceton suspendirten) Natronsalze des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals bezw. des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals: 1. *Dichlordimethoxychinondimethyldiacetylacetal*, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOCH_3)_2(OCH_3)_2$. Schmelzp. 177 bis 178° C. Krystallisirt aus Mischung von Chloroform und Alkohol in weifsen, monoklinen Prismen oder rhombischen Tafeln. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Benzol, kaltem Alkohol, schwer in Aether oder Aceton, unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. — Von besonderem Interesse ist, dafs dieser Körper mit Schwefelsäure, spec. Gew. 1,44, kein Oxyd nach Analogie der Benzoylverbindung gab. — 2. *Dichlordiäthoxychinondiäthyldiacetylacetal*, $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)_2(OC_2H_5)_2$. In Krystallform dem vorigen sehr ähnlich, löst es sich gut in Chloroform und Benzol, schwieriger in Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in kaltem Alkohol; in Wasser und Ligroin unlöslich. Schmelzp. 120 bis 121° C. — Die *Einwirkung von Schwefelsäure auf zweiwerthige Phenole* wurde von den Verfassern studirt, in der Hoffnung, dafs ein dem ihrigen ähnliches Oxyd gebildet werden könnte, dessen Auftreten entweder in der Ortho- oder Metareihe würde Rückschlüsse für die Stellung des Sauerstoffatoms in ihrer Substanz gestattet haben. Zur Untersuchung herangezogen wurden: Resorcin, Chloranilsäure, Brenzcatechin, Guajacol und verschiedene Bromsubstitutionsproducte des Brenzcatechins und seiner Aether; doch blieben die Versuche in der angegebenen Richtung ohne Resultat. — Im Zusammenhang mit den eben erwähnten Arbeiten wurden *Tetrabromguajacol*, $C_6Br_4OCH_3.OH$, und *Tribromveratrol*, $C_6HBr_3(OCH_3)_2$, hergestellt. Das erstere entsteht bei langsamem Zumischen von überschüssigem Brom (5 ccm) zu Guajacol (2 g). Es krystallisirt aus Chloroform in langen, dünnen, weifsen Prismen oder dicken Nadeln und löst sich leicht in Aceton, Aether, Alkohol, Chloroform, weniger gut in Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Eisessig oder Ligroin, gar nicht in Wasser. Schmelzp. 162 bis 163° C. — Tribromveratrol wurde durch Methylirung von Tribromguajacol, das seinerseits durch Bromiren von Guajacol in alkoholischer Lösung erzeugt war [1]), gewonnen. Schmelzp. 86 bis 87° C. Aus Alkohol bildet es dünne, weifse Nadeln, die von Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther, Ligroin, von heifsem

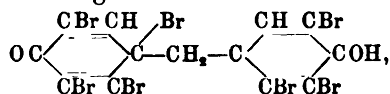
[1]) Vgl. Tiemann u. Koppe, Ber. 14, 2017; JB. f. 1881, S. 546 f.

Alkohol und Eisessig gut gelöst werden. — *Gefärbte Verbindungen, die bei Einwirkung von Natronalkoholaten auf substituirte Chinone entstehen.* Die Verfasser haben hierüber eingehend gearbeitet, streifen die Resultate aber nur kurz, weil Astre[1]) inzwischen seine Studien über denselben Gegenstand veröffentlichte und ihre Beobachtungen sich mit den seinigen im Wesentlichen decken. Nur bezüglich der Auffassung von der Constitution der betreffenden Körper weichen sie von Astre's Ausführungen ab. — Die alkalische Lösung von Natriumchloranilat bildet auf Zusatz von Jod, schon bei 50 bis 60° C., Jodoform. *Wa.*

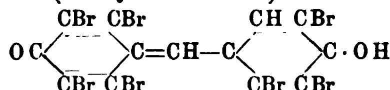
Th. Zincke. Ueber Ketobromide und Methylenchinone[2]). — Die durch Einwirkung von Brom auf alkylirte Phenole entstehenden *Ketobromide*[3]) enthalten das Brom neben dem Alkyl. Diese Stellung des Halogens ermöglicht eine Abspaltung von Bromwasserstoff und damit den Uebergang in *Methylenchinone*:



Die Versuche, die aus den methylirten Phenolen (o- und p-Kresol, Xylenol, Pseudocumenol) und aus p-Aethylphenol derivirenden Ketobromide in Methylenchinone überzuführen, ergaben bis jetzt nur negative Resultate. Das *p-Dioxydiphenylmethan*, $HO.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$, giebt ein Tetra- und Hexabromderivat, $HO.C_6H_2Br_2.CH_2.C_6H_2Br_2.OH$ resp. $HO.C_6HBr_3.CH_2.C_6HBr_3.OH$. Aus letzterem Körper erhält man durch Erhitzen mit Brom im Rohr ein reactionsfähiges *Ketobromid* von der Formel:



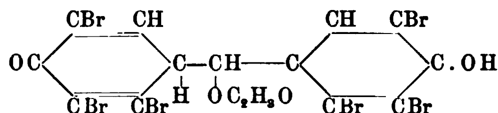
welches beim vorsichtigen Behandeln mit Wasser in Acetonlösung ein *Methylenchinon* (Benzylidenderivat) von der Formel:



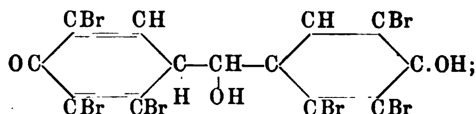
giebt. Das Methylenchinon (rothes krystallinisches Pulver oder rothe Nädelchen) ist in indifferenten Lösungsmitteln nur wenig

[1]) Compt. rend. 121, 326 u. 530; JB. f. 1895, S. 1973. — [2]) J. pr. Chem. [2] 58, 441—450. — [3]) Daselbst [2] 56, 157; Ber. 28, 3121; JB. f. 1895, S. 1971.

löslich, schmilzt bei 245°, und giebt mit Alkalien und alkalischen Erden dunkelviolette bis bräunliche, in Wasser wenig lösliche Salze. Die Alkalisalze sind in Aceton mit blauer Farbe löslich; beim Stehen wird die Lösung farblos. Mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung erhält man aus dem Benzylidenchinon das ursprüngliche Heptabromid. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff geht das Chinon in das Hexabromderivat, $HO.C_6H_2Br_2.CH_2.C_6H_2Br_2.OH$, über. Die gleichen Verbindungen, wie aus dem Chinon, erhält man, wenn man das Heptabromid mit Methylalkohol, Eisessig oder Jodwasserstoff behandelt. Mit Essigsäureanhydrid giebt das Heptabromid eine Acetylverbindung von der Formel: $C_2H_3O.OC_6HBr_3.CHBr.C_6HBr_3.OC_2H_3O$. Die aus dem Benzylidenchinon durch Einwirkung von Methylalkohol, Eisessig und Wasser entstehenden Verbindungen können nicht alle als Derivate des Carbinols $HO.C_6HBr_3.CH(OH).C_6HBr_3.OH$ aufgefafst werden. Das Methoxylderivat ist in Alkalicarbonaten löslich, giebt ein Diacetylderivat und besitzt jedenfalls die Constitution $HO.C_6HBr_3.CH(OCH_3).C_6HBr_3.OH$. Die Acetylverbindung, welcher nach Verfasser die Formel:



zukommt, ist in Sodalösung unlöslich und giebt ein schwer lösliches, dunkelviolettes Natriumsalz, welches, mit Säure zersetzt, das rothe Benzylidenchinon zurückliefert. Mit Essigsäureanhydrid giebt die Acetylverbindung ein Triacetylderivat, identisch mit dem aus dem alkalilöslichen Wasserproduct erhaltenen. Bei der Einwirkung von Wasser auf das Heptabromid oder auf das Benzylidenchinon entstehen zwei Verbindungen; die eine ist in Alkali löslich, giebt ein Triacetylderivat und stellt das oben erwähnte Carbinol dar; die zweite ist in Soda unlöslich und besitzt wahrscheinlich die Constitution:



sie giebt ein violettes Natriumsalz, aus welchem man mit Säuren wieder das Benzylidenchinon erhält. Bei der Reduction des Heptabromids und des Benzylidenchinons mit Jodwasserstoff entsteht das oben erwähnte Hexabromphenolderivat. Bei der Reduction mit Zink und Bromwasserstoff wurde wiederholt ein mit Soda-

lösung violett werdendes Product erhalten; die Reduction geht aber hier unter Bromeliminirung leicht weiter. *Min.*

John L. Bridge und Wm. Conger Morgan. Die Aether des Toluchinonoxims und ihr Verhältnifs zur Raumisomerie des Stickstoffs [1]). — Die Verfasser unterzogen die von Kehrmann [2]) aufgestellte Regel einer Prüfung, nach welcher eine Seitenkette die Reaction zwischen Chinonoxim und Hydroxylamin in der Weise beeinflufst, dafs das Reactionsproduct ein m-substituirtes Chinonoxim ist. Sie studirten zu dem Ende die Einwirkung von Hydroxylamin auf Toluchinonoxim, und wurden die Producte durch Bildung der Methyl-, Acetyl- und Benzoyläther, welche sich deutlich unterscheiden, charakterisirt. Es ergab sich die Bestätigung der Kehrmann'schen Regel, dafs nur das Toluchinon-m-oxim gebildet wurde, während sich keine Spur der o-Verbindung fand. Die m-Aether besitzen keinen bestimmten Schmelzpunkt, da man immer ein Gemenge schwer zu trennender Körper erhält. Die entsprechenden Aether des o-Chinonoxims dagegen erweisen sich als einheitliche Körper. Die Darstellung der Oxime geschah in der Weise, dafs eine Lösung von 10 g Kresol und 8 g Kaliumnitrit in 900 g Wasser langsam bei einer 5 bis 10° nicht übersteigenden Temperatur in eine Lösung von 6 g Schwefelsäure in 100 g Wasser eingegossen und das beim Abkühlen der Reactionsmasse mit Eiswasser sich abscheidende Oxim abfiltrirt und durch Lösen in Sodalösung und Filtriren der Lösung in mit Eiswasser abgekühlte Schwefelsäure gereinigt wurde. Das auf diese Weise dargestellte *Toluchinon-m-oxim* schmilzt bei 134°, das *Toluchinon-o-oxim* bei 155°. Das durch Behandeln einer Lösung von Toluchinon-m-oxim in Natronlauge mit Silbernitrat gewonnene *Silbersalz des Toluchinon-m-oxims* zersetzt sich im trockenen Zustande bei 60°. Das *Silbersalz des Toluchinon-o-oxims* ist beständiger. Der durch Behandeln des Silbersalzes des Toluchinon-m-oxims mit Jodmethyl und ebenso aus Toluchinon und Methoxylaminchlorhydrat dargestellte *Toluchinon-m-oxim-Methyläther* ist in allen organischen Solventien leicht löslich, zeigt aber keinen bestimmten Schmelzpunkt, indem er schon bei 55° erweicht, aber nicht unter 70° schmilzt. Durch fractionirte Fällung konnte ein bei 73 bis 74° schmelzender Theil isolirt, aber kein Körper von bestimmtem niederen Schmelzpunkte erhalten werden. Der aus dem Oxim und Essigsäureanhydrid erhaltene *Toluchinon-m-*

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 761—776. — [2]) Ann. Chem. 279, 27; JB. f. 1894, S. 1680.

oxim-Acetyläther, welcher in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin weniger, in Wasser sehr wenig löslich ist, wurde durch fractionirte Krystallisation in Prismen vom Schmelzp. 112° und sphärische Krystallgruppen vom Schmelzp. 85 bis 87° zerlegt. Der durch Behandeln der Lösung des Oxims in alkoholischer Natronlauge mit Benzoylchlorid unter Kühlung gewonnene *Toluchinon-m-oxim-Benzoyläther* ist in Wasser und Ligroin fast nicht, in kaltem Alkohol mäſsig, in Aether, Chloroform und Eisesssig leicht löslich und wurde durch fractionirte Krystallisation in einen bei 193° und einen zwischen 135 und 155° schmelzenden Antheil zerlegt. Nur bei einem Versuche wurden bei 144° schmelzende Krystalle erhalten. Durch Behandeln mit Brom in Chloroformlösung wird der Aether in den *Dibromtoluchinon-m-oxim-Benzoyläther* übergeführt, welcher weiſse, unter Zersetzung bei 165° schmelzende, in Wasser nicht, in kaltem Alkohol etwas, in Chloroform und Eisessig leicht lösliche Krystalle bildet und beim Kochen mit Alkohol unter Abspaltung von Bromwasserstoff in den zwischen 155 und 170° schmelzenden *Monobromtoluchinon-m-oxim-Benzoyläther* übergeführt wird. Der durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl dargestellte *Toluchinon-o-oxim-Methyläther* ähnelt in seinen Eigenschaften dem m-Methyläther. Er bildet lange, bei 69° schmelzende, gelbe Nadeln. Der *Dibromtoluchinon-o-oxim-Methyläther* krystallisirt in weiſsen, bei 112° schmelzenden, in den organischen Solventien löslichen, in Wasser aber unlöslichen Prismen. Der aus dem Silbersalz und Acetylchlorid gewonnene *Toluchinon-o-oxim-Acetyläther* stellt gelbe, unregelmäſsige, bei 92° schmelzende Prismen dar. Der in derselben Weise wie der m-Aether dargestellte *Toluchinon-o-oxim-Benzoyläther* endlich bildet bräunlichgelbe, bei 177° unter theilweiser Zersetzung schmelzende Krystalle, welche leichter löslich sind wie die des m-Aethers, und der aus ihm gewonnene *Dibromtoluchinon-o-oxim-Benzoyläther* krystallisirt aus Eisessig in Prismen, die unter Zersetzung bei 159° schmelzen. *Wt.*

P. J. Stroesco. Untersuchungen über die Krystallformen von Thymochinon- und Toluhydrochinonderivaten [1]). — *Jodthymochinonoxim*, $C_6HO(CH_3)^1(NOH)^2(C_3H_7)^4(J)^6$, bildet gelbe, rhombische Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 130°. *Benzoylbromthymochinonoxim*, $C_6HO(CH_3)^1(Br)^2(C_3H_7)^4(NOCOC_6H_5)^6$, gelbe, monokline Krystalle aus Ligroin-Benzol, Schmelzp. 119 bis 120°.

---

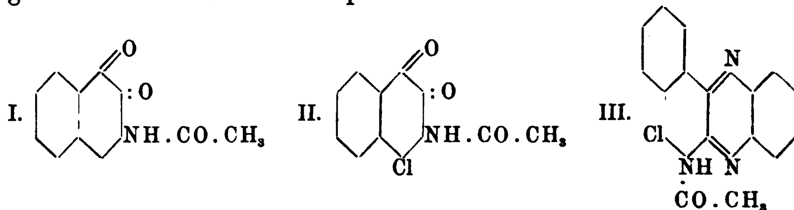
[1]) Inaug.-Diss. Genf 1896; Zeitschr. Kryst. 30, 75—82; Ref. Chem. Centr. 69, II, 270—271.

Chlorthymochinon, $C_6HO_2(CH_3)^1(C_3H_7)^4(Cl)^6$, Krystalle (aus Alkohol, Ligroin oder Essigsäure) vom Schmelzp. 39 bis 40°, isomorph der Bromverbindung. — *Chlorthymochinonoxim*, $C_6HO(C_6H_3)^1(NOH)^2(C_3H_7)^4(Cl)^6$, monokline Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp. 152°. — *Acetylchlorthymochinonoxim*, $C_6HO(CH_3)^1(NOCOCH_3)^2(C_3H_7)^4(Cl)^6$, rhombische Krystalle (aus Ligroin), Schmelzp. 76 bis 77°, isomorph der Bromverbindung. — *Benzoylchlorthymochinonoxim*, $C_6HO(CH_3)^1(NOCOC_6H_5)^2(C_3H_7)^4(Cl)^6$, Krystalle aus Ligroin-Benzol, Schmelzp. 126 bis 127°, isomorph der Bromverbindung. — *Jodthymochinon*, $C_6HO_2(CH_3)^1(J)^3(C_3H_7)^4$, monokline Krystalle (aus Ligroin), Schmelzp. 65 bis 66°. — *Jodthymochinonoxim*, $C_6HO(CH_3)^1(J)^3(C_3H_7)^4(NOH)^5$, monokline Krystalle (aus Ligroin), Schmelzp. 141 bis 142°. — *Acetyljodthymochinonoxim*, rhombische Krystalle (aus Ligroin), Schmelzp. 99 bis 100°. — *Bromthymochinon*, $C_6HO_2(CH_3)^1(Br)^3(C_3H_7)^4$, monokline Krystalle (aus Ligroin), Schmelzp. 53 bis 54°. — *Bromthymochinonoxim*, $C_6HO(CH_3)^1(Br)^3(C_3H_7)^4(NOH)^5$, Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 157 bis 158°, isomorph der Jodverbindung. *Chlorthymochinon*, $C_6HO_2(CH_3)^1(Cl)^3(C_3H_7)^4$, rhombische Krystalle (aus Ligroin), Schmelzp. 41,5°. — *Chlorthymochinonoxim*, $C_6HO(CH_3)^1(Cl)^3(C_3H_7)^4(NOH)^5$, monokline Krystalle (aus Alkohol), zersetzt sich bei 158°. — *Diacetyltoluhydrochinon*, $C_6H_3(CH_3)^1(OCOCH_3)_2{}^{2,5}$, farblose, rhombische Krystalle (aus Ligroin), wird an der Luft milchweifs. — *Dinitrotoluhydrochinon*, $C_6H(OH)_2(CH_3)^1(NO_2)_2{}^{3,6}$, monokline Krystalle (aus Chloroform), Schmelzp. 149 bis 153°. — *Diacetyldinitrotoluhydrochinon*, $C_6H(CH_3)^1(OCOCH_3)_2{}^{2,5}(NO_2)_2{}^{3,6}$, monokline Krystalle (aus Benzol), Schmelzp. 154 bis 157°. *Min.*

F. Kehrmann und Fritz Zimmerli. Ueber das 3-Acetamino-β-naphtochinon und einige seiner Derivate[1]. — Das 3-Nitro-β-naphtochinon, welches leicht durch Nitriren von 3-Naphtochinon zu erhalten ist, läfst sich auffallender Weise mit alkylirten o-Diaminen nicht zu Azoniumkörpern condensiren. Auch das 3-Acetaminonaphtochinon reagirt mit alkylirten o-Diaminen nicht in dem gewünschten Sinne, während es mit nicht alkylirten o-Diaminen in normaler Reaction die entsprechenden Azine liefert. — *3-Acetaminohydronaphtochinon*, $C_{12}H_{11}O_3N$, entsteht aus dem Triacetylderivat des 3-Amino-1,2-hydronaphtochinons durch Digeriren mit der zur Verseifung der Oxacetylgruppen ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge; es bildet grauweifse Krystalle,

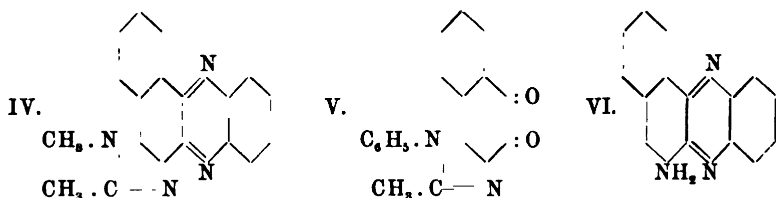
[1]) Ber. 31, 2405—2412.

ist in heifsem Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslich und zersetzt sich gegen 170°. Die Lösungen oxydiren sich rasch an der Luft zum Chinon, welches durch Erwärmen mit starker schwefliger Säure wieder in das Hydrochinon übergeht. — *3-Acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{12}H_9O_3N$ (Formel I), scheidet sich beim Versetzen der angesäuerten Lösung des obigen Hydrochinons mit schwefelsaurer Natriumbichromatlösung aus und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, langen, dunkelbraunrothen Nadeln vom Schmelzp. 214 bis 216°. — *4-Chlor-3-acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{12}H_8O_3NCl$ (Formel II), bildet sich, wenn man die Suspension des Chinons in wenig Eisessig tropfenweise mit concentrirter Salzsäure versetzt und das entstehende Chlorhydrochinon mit schwefelsaurer Chromsäurelösung oxydirt. Das Chlorchinon krystallisirt aus Alkohol in granatrothen Prismen vom Schmelzp. etwa 170° unter Zersetzung und liefert mit Alkalien 2-Oxy-3-acetamino-α-naphtochinon. — *6-Chlor-5-acetaminonaphtophenazin*, $C_{18}H_{12}ON_3Cl$ (Formel III), aus dem Chlorchinon und o-Phenylendiaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 292°.



4-Amino-3-acetamino-1,2-naphtochinon, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, entsteht durch Zufügen von starkem, wässerigem Ammoniak zur siedenden alkoholischen Lösung des Acetaminochinons, bildet chokoladefarbene Nädelchen vom Schmelzp. 222°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol; die braungelbe Farbe der Lösung in englischer Schwefelsäure geht durch Verdünnen mit Wasser in Gelbroth über. — *4-Methylamino-3-acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, entsteht durch Versetzen der alkoholischen Suspension des Acetaminochinons mit 33 proc. wässeriger Methylaminlösung, bildet in Wasser und Alkohol kaum lösliche, dunkelrothbraune, glitzernde Kryställchen vom Schmelzp. 245 bis 246° und löst sich in verdünnter Natronlauge beim Erwärmen mit blutrother Farbe unter Abspaltung von Methylamin und Bildung des Natriumsalzes des Acetaminoxy-1,4-naphtochinons. — *C-N-Dimethyl-5,6-imidazolonaphtophenazin*, $C_{19}H_{14}N_4$ (Formel IV), bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus 4-Methylamino-

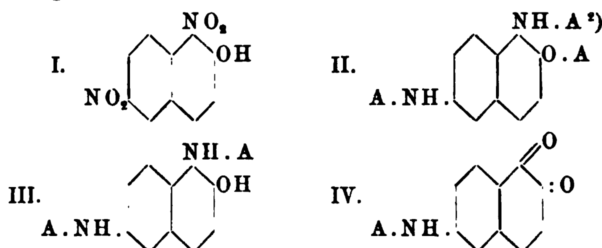
3-acetamino-1,2-naphtochinon und o-Phenylendiaminchlorhydrat bei Gegenwart von Alkohol, krystallisirt aus Alkohol in orangefarbigen Nadeln vom Schmelzp. 264°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die ätherische Lösung fluorescirt schwach grün; englische Schwefelsäure löst mit violettbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Orange in Hellgelb übergeht. Das Chlorhydrat bildet feine, hellgelbe, in Wasser lösliche Nadeln. — *4-Anilino-3-acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$, entsteht, wenn man durch eine mit Anilin versetzte Lösung des Acetaminochinons in Alkohol während einer Stunde Luft leitet; es bildet dunkelschwarzbraune, glitzernde Kryställchen, ist in Wasser unlöslich, etwas löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedender Essigsäure. — *N-Phenyl-C-methyl-3,4-imidazolon-β-naphtochinon*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$ (Formel V), entsteht, wenn man die Eisessiglösung des Anilinoacetaminonaphtochinons etwa eine halbe Stunde am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt; es scheidet sich in hell granatrothen Nadeln vom Schmelzp. 305 bis 306° aus, ist in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, ziemlich gut in siedendem Eisessig löslich. Mit o-Phenylendiaminchlorhydrat in Eisessiglösung giebt es das entsprechende, in orangegelben Nadeln krystallisirende Azin. — *5-Acetaminonaphtophenazin*, $C_{18}H_{13}ON_3$, aus 3-Acetamino-1,2-naphtochinon und o-Phenylendiaminchlorhydrat, krystallisirt aus siedendem Alkohol in hellgelben Nädelchen vom Schmelzp. 240°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem und in Eisessig. Durch Erwärmen der alkoholischen Suspension des acetylirten Azins mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht das *Chlorhydrat des 5-Aminonaphtophenazins*, $C_{16}H_{11}N_3.HCl$, welches farblose Nädelchen bildet.



Das freie *5-Aminonaphtophenazin* (Formel VI) krystallisirt aus Alkohol in blutrothen, kurzen Prismen vom Schmelzp. 198 bis 199°, ist in Wasser unlöslich und löst sich in englischer Schwefelsäure mit gelblich braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Citronengelb in fast Farblos übergeht. — *5-Oxynaphtophenazin*, $C_{16}H_{10}ON_2$, entsteht durch Erhitzen des 5-Amino-

naphtophenazins mit 5 proc. Schwefelsäure im Rohr auf 130 bis 140°; es krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 199°, ist unlöslich in Wasser, löslich mit rother Farbe in sehr verdünnten Laugen; Zusatz von starker Lauge fällt das Alkalisalz in fleischrothen Nadeln. *Min.*

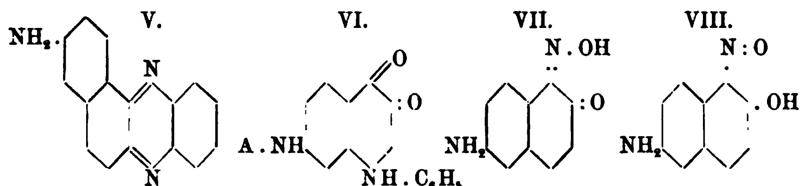
F. Kehrmann und M. Matis. Ueber das 6-Acetamino-β-naphtochinon und einige Derivate desselben[1]). — Das 6-Acetamino-1,2-naphtochinon (Formel IV), welches zur Darstellung des sechsten Isomeren des Rosindulins gedient hat, haben Verfasser auf folgendem Wege erhalten:



Ausgehend von dem 1,6-Dinitro-2-naphtol (I) wurde durch Reduction und Acetyliren das entsprechende Triacetylderivat (II) dargestellt. Dieses verliert bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge eine Acetylgruppe und geht in Diacetamino-β-naphtol (III) über, welches durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in das Chinon (IV) verwandelt wird. Das *Diacetamino-β-naphtol*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 235°, ist fast unlöslich in Wasser, gut löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und kalten, verdünnten Alkalien. Das *6-Acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{12}H_9O_3N$, scheidet sich aus siedendem Eisessig in dunkelrothen, körnigen Krystallen vom Zersetzungspunkt 180° aus und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe auf. — *8-Acetaminonaphtophenazin*, $C_{18}H_{13}ON_3$, bildet sich beim Versetzen der Lösung des 6-Acetamino-1,2-naphtochinons in siedendem Alkohol mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und dann mit der gesättigten, wässerigen Lösung von o-Phenylendiaminchlorhydrat. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in hellgelben, langen Nadeln vom Schmelzp. 274°, ist in Wasser und Aether unlöslich, in Benzol, Essigsäure und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung zeigt blaugrüne Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, auf

[1]) Ber. 31, 2413—2418. — [2]) A = CO.CH_3.

Wasserzusatz in hellgelb übergehender Farbe. Durch Erwärmen dieses Acetylderivates mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht das *8-Aminonaphtophenazin*, $C_{16}H_{11}N_3$ (Formel V), welches aus siedendem Alkohol in orangefarbenen, goldglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 217° krystallisirt, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether löslich ist. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, durch Verdünnen in Hellgelb umschlagender Farbe. — *6-Acetamino-4-anilino-β-naphtochinon*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (Formel VI), entsteht durch Erwärmen des 6-Acetamino-1,2-naphtochinons mit überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade unter Hindurchleiten von Luft durch die Lösung. Es bildet ein rothes Krystallpulver, schmilzt unter Zersetzung bei 282°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol spurenweise, etwas mehr in siedendem Eisessig löslich. Natronlauge löst leicht mit hellrother Farbe unter Salzbildung; englische Schwefelsäure löst gelbbraun. — *6-Acetamino-β-naphtochinonmonoxim*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, aus dem Chinon und Hydroxylaminchlorhydrat, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Zersetzungsp. 230°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Laugen, Alkohol und Essigsäure. Durch Kochen der Lösung des Acetylderivates in überschüssiger, verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt das *6-Amino-β-naphtochinonoxim*, $C_{10}H_8O_2N_2$, in *rothen* Nädelchen aus, welche sich unter der Flüssigkeit in kurzer Zeit in *gelbe* Krystalle umwandeln. Löst man die gelben Krystalle in Lauge und säuert an, so erhält man wieder die rothe Modification. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man orangegelbe Blättchen, welche sich bei 190° zersetzen und in Wasser spurenweise, leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind. Mit verdünnten Mineralsäuren bildet das Oxim hellgelbe Salze, welche durch viel Wasser dissociirt werden.



Die Existenz beider Modificationen des 6-Amino-β-naphtochinonoxims erklären Verfasser mittelst der Annahme einer Tautomerie im Sinne der Formeln VII und VIII. *Min.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Umwandlung von β-Naphtochinonderivaten in α-Naphtochinon-

derivate. [Franz. Pat. Nr. 272241][1]). — Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure gehen die β-Naphtochinonderivate in α-Naphtochinonderivate über. Aus der β-Naphtochinonmonosulfosäure (1:2:4) entsteht unter Austritt der Sulfogruppe β-Oxy-α-naphtochinon. Ueber die Darstellung von β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure vgl. D. R.-P. Nr. 99759[2]). *Min.*

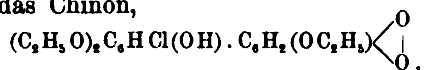
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin Verfahren zur Darstellung von β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 99759][3]). — Zur Darstellung dieser Sulfosäure werden 50 kg β-Oxy-α-naphtochinon bei 15 bis 20° in 250 kg rauchender Schwefelsäure (25 Proc. Anhydridgehalt) eingetragen. Das Gemisch wird etwa zwei Stunden bei 20° sich selbst überlassen, auf Eis gegossen und mit Kochsalzlösung das Natriumsalz der gebildeten Sulfosäure ausgeschieden. Das Salz krystallisirt aus Wasser in schwach gelblichen Blättchen, ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich und giebt mit Natronlauge ein gelbes, krystallinisches Dinatriumsalz. *Min.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung neuer Farbstoffe mit Hülfe der β-Oxy-α-naphtochinonderivate und der Hydrazine. [Franz. Pat. Nr. 273967][4]). — Durch Condensation von substituirtem β-Oxy-α-naphtochinon mit Hydrazin oder deren Sulfo- und Carbonsäuren entstehen farbkräftige, gelbe, orange bis gelbbraune Farbstoffe von gutem Egalisirungsvermögen. Wasserlösliche Producte erhält man aus Oxynaphtochinonsulfosäure und Hydrazinen oder Hydrazinsulfosäuren und Oxynaphtochinon. Der Farbstoff aus β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure und Phenylhydrazinsulfosäure färbt Wolle im sauren Bade in orangegelben Tönen. Das Product aus dem Hydrazin der Amidonaphtoldisulfosäure H färbt gelblichroth. Der Farbstoff aus Nitrooxy-α-naphtochinon und Phenylhydrazinsulfosäure färbt Wolle rein grünlichgelb. Aus dem Hydrazin der m-Amidobenzoësäure erhält man einen gelben, aus dem Hydrazin der Amidonaphtoldisulfosäure H einen gelblich-braunen Farbstoff. *Min.*

C. Liebermann und G. Cybulski. Zur Kenntnifs der Lignonfarbstoffe und des Cörulignons[5]). — Wie der eine der Verfasser bereits früher[6]) nachgewiesen, sind die durch Condensation von Cörulignon mit aromatischen Aminen erhaltenen blauen Farbstoffe für farbentechnische Zwecke vollkommen ungeeignet, da sie

[1]) Chemikerzeit. 22, 873—874. — [2]) Vgl. das folgende Referat. — [3]) Patentbl. 19, 831; vgl. auch Franz. Pat. Nr. 272241, vorangehendes Referat. — [4]) Chemikerzeit. 22, 655. — [5]) Ber. 31, 615—621. — [6]) Liebermann, JB. f. 1897, S. 1943 f. u. 2164 f.

nur geringe Affinität zur Faser zeigen und durch Säuren und Reductionsmittel leicht verändert werden. Die Ursache der Unbeständigkeit liegt in dem Chinoncharakter des Cörulignons und dem Chinonimidcharakter der Lignonfarbstoffe. Verfasser haben das Verhalten des Cörulignons weiter studirt. Beim Schütteln von Cörulignon mit äthylalkoholischer Salzsäure entsteht ein *Monochlorhydroäthylcedriret*, $(C_2H_5O)_2 . C_6H_2(OH) . C_6HClOH .(OC_2H_5)_2$, vom Schmelzp. 130°. Die weifsen Nadeln sind in kaltem, verdünntem Alkali mit gelber Farbe löslich und gehen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die zugehörige Diacetylverbindung über, farblose Nadeln, die bei 95° schmelzen. Beim Schütteln von Cörulignon mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht *Monochlorhydrocörulignon*, $(C_{16}H_{17}ClO_6)$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 141°. Das Chlor sitzt in diesen halogenirten Verbindungen so fest, dafs seine Resubstitution durch Wasserstoff nicht gelingt. Ebenso wenig lassen sie sich durch Eisenchlorid- oder Chromsäurelösung in die zugehörigen Chinonformen überführen. Dieses Verhalten läfst sich vielleicht später auf Stereoisomerie zurückführen. Bei der Einwirkung von starkem, alkoholischem Eisenchlorid auf die alkoholische Lösung der äthylirten Chlorverbindung bilden sich rothe Krystalle vom Schmelzp. 159°, die wahrscheinlich das Chinon,



$$(C_2H_5O)_2C_6HCl(OH) . C_6H_2(OC_2H_5)\langle {}^{O}_{O} ,$$

darstellen. Beim Kochen mit wässerigem Bromwasserstoff entsteht eine Mischung gleicher Moleküle von *Monobrom- und Dibromhydrocörulignon*, $(C_{16}H_{17}Br . O_6 + C_{16}H_{16}B_2O_6)$. Kocht man Cörulignon mit Eisessig, so entsteht einerseits Hydrocörulignon und andererseits ein Oxydationsproduct, das die Lösung tiefbraun färbt, aber in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte. Die Lignonfarbstoffe gleichen dem Cörulignon sowohl Reductionsmitteln wie Säuren gegenüber vollkommen, nur verlaufen die Reactionen viel leichter. Bei der Behandlung mit alkoholisch-schwefliger Säure gehen sie in Leukosubstanzen über, die meist harzige Producte liefern. Schöne farblose Nadeln bildet nur das *Leukohexamethyllignonblau*, $(C_{32}H_{36}N_2O_4)$. Beim kurzen Aufkochen des Dimethyllignonblaus mit alkoholischer Salzsäure entsteht in guter Ausbeute eine krystallinisch-flockige Substanz, das *Leukomonochlordimethyllignonblau*, $(C_{28}H_{27}ClN_2O_4)$. — Folgende zwei Körper der Gruppe sind noch neu dargestellt worden: Das *Dinitrodimethyllignonblau*, $(C_{28}H_{24}N_4O_8)$, entsteht aus o-Nitro-p-toluidin, Cörulignon und Eisessig. Aus Cörulignon und Di-p-diamidodi-

derivate. [Franz. Pat
concentrirter Schwefe
α-Naphtochinonderiva
säure (1:2:4) entstel
naphtochinon. Ueber
sulfosäure vgl. D. R.-

Actiengesellsc
Verfahren zur Darst
[D. R.-P. Nr. 99759] [3]).
50 kg β-Oxy-α-napht
Schwefelsäure (25 P
misch wird etwa zwe
Eis gegossen und n
bildeten Sulfosäure
Wasser in schwach g
leicht, in kaltem W
lauge ein gelbes, kr

Actiengesell
Darstellung neuer F
derivate und der Hy
Condensation von sul
oder deren Sulfo- u
orange bis gelbbrau
Wasserlösliche Prod
und Hydrazinen od
Der Farbstoff aus
hydrazinsulfosäure
Tönen. Das Produ
säure H färbt gelb
chinon und Pheny
gelb. Aus dem H
einen gelben, aus
einen gelblich-bra

C. Lieberm
Lignonfarbstoffe
fasser bereits früh
von Cörulignon n
stoffe für farben

... Schmp. 15...
... des Dime...
... entstehen, wie sie
... und schon früher
... hat. Durch
... Abspaltung
... die Constitution
... wird. Bei
... dem beim
... gleichzeitiger
... liegt der
... Wasserabspaltung

---

[1]) Chemikerz
[3]) Patentbl. 19, 8
ferat. — [4]) Chem
mann, JB. f. 18

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ...hren zur Darstellung schwarzer substantiver Anthracenfarb-... [D. R.-P. Nr. 95484; Zusatz zum Patente Nr. 91508][1]). — ...nthrachinonderivate (Nitro-, Halogen-, Hydroxyl- oder Sulfo-...ate) besitzen allgemein die im Hauptpatente beschriebene ...schaft, durch Behandeln mit Sulfiden oder Polysulfiden der ...lien in Baumwolle in kaltem Bade direct schwarz färbende ...stoffe überzugehen. Gute Resultate liefern bei dieser Re-...n Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Hexaoxyanthra-...n, Anthrachinonmonosulfosäure, Anthrachinon-β- und Anthra-...n-α-disulfosäure, β-Nitroalizarin und β-Dibromanthrachinon. Anthrachinon selbst reagirt schlecht. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ...ellung blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthra-...n. [Engl. Pat. Nr. 16495][2]). — Die neuen blauen Farbstoffe ...hen durch Erhitzen von 1,4-Dinitroanthrachinon mit Schwefel-... von 30 bis 40 Proc. Anhydridgehalt auf 120 bis 130° bei ...wart von Schwefel und Borsäure. Bei Anwendung von ...ender Schwefelsäure von 45 Proc. SO_3-Gehalt erhält man ...0 bis 150° ein mehr röthlich-blau färbendes, auch in kaltem ...r leicht lösliches Product. *Min.*

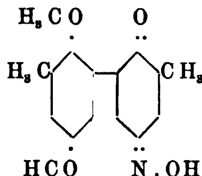
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. ...hren zur Darstellung von blauen, beizenfärbenden Farbstoffen ...initroanthrachinon. [D. R.-P. Nr. 96197][3]). — Beim Behandeln Dinitroanthrachinon mit Schwefelsesquioxyd oder mit einer ...ung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure bei niederer ...eratur entstehen in glatter Weise und mit guter Ausbeute ...der wasserlöslichen Farbstoffe des Patentes Nr. 6526 wasser-...iche Farbstoffe, welche chromirte Wolle in schönen und ... Nüancen anfärben. Die Bildung der Farbstoffe erfolgt bei ...ndung von rauchender Schwefelsäure von 10 bis 50 Proc. ...dridgehalt bei Temperaturen von 0 bis 100°. *Min.*

A. Haller und A. Guyot. Ueber die Darstellung und Eigen-...ten der 3-Dialkylamidoanthrachinone[4]). — Erhitzt man Di-...ylamidobenzoylbenzoësäure mit der zehnfachen Menge con-...irter Schwefelsäure auf 175 bis 180°, so bildet sich neben ...dationsproducten *Dimethylamidoanthrachinon*, $C_6H_4:(CO)_2:C_6H_3 (CH_3)_2$, in einer Ausbeute von 35 bis 40 Proc. Die rothen,

[1]) Patentbl. 19, 76; auch Engl. Pat. Nr. 14918; Chemikerzeit. 22, 715. — [2]) Chemikerzeit. 22, 979. — [3]) Patentbl. 19, 230. — [4]) Compt. rend. 126, ...44—1546.

phenylmethan bildet sich das *Methylenlignonblau*, ($C_{27}H_{22}N_2O_4$), eine stark hygroskopische Substanz vom Schmelzp. 130°. *Op.*

R. Nietzki und R. Bernard. Zur Kenntnifs der Cedrirete [1]. — 1878 hat Nietzki gefunden, dafs bei der Oxydation des *Dimethylhydrotoluchinons* Körper von ähnlicher Constitution entstehen, wie sie Liebermann unter dem Namen der Cörulignone und schon früher Reichenbach unter dem der Cedrirete beschrieben hat. Durch Oxydation geht das Dimethylhydrotoluchinon unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen Körper über, dem die Constitutionsformel $\begin{matrix} CH_3 . C_6H_2(CH_3) . O \\ | \\ CH_3 . C_6H_2(CH_3) . O \end{matrix} = C_{16}H_{16}O_2$ zugeschrieben wird. Bei der Reduction wurde ein Hydrochinon erhalten, aus dem beim Erhitzen mit Salzsäure die Methylgruppe unter gleichzeitiger Anhydrisation abgespalten wird. In dieser Anhydrisation liegt der Beweis, dafs die beiden Hydroxyle, welche die Wasserabspaltung erleiden, zur Bindung der beiden Kerne in Orthostellung stehen. Zur Aufklärung der Cedriretformel wurde das Oxydationsproduct des *Hydrotoluchinonmethyläthers* durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in ein Oxim übergeführt, das sich am besten aus Amylalkohol umkrystallisiren läfst und bronzeglänzende Nadeln bildet. Nach der Analyse liegt ein Monooxim, $C_{16}H_{17}NO_4$, vor. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat, $C_{18}H_{19}NO_5$. Beim Erwärmen mit der sechsfachen Menge Salpetersäure liefert das Oxim einen Nitrokörper, $C_{14}H_{11}NO_6$, der noch eine Hydroxylverbindung enthalten mufs, weil er mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat, $C_{14}H_{10}NO_6(C_2H_3O)$, giebt. Als die Verfasser das Oxydationsproduct aus Dimethylhydrotoluchinon mit verdünnter Salpetersäure kochten, gelangten sie zu dem *Ditolyldichinon*, $C_{14}H_{10}O_4$, das Brunner durch Oxydation von Hydrotoluchinon dargestellt hatte. Diese Thatsachen sprechen dafür, dafs dem Oxim aus dem Oxydationsproduct des Hydrotoluchinonäthers eine unsymmetrische Formel zukommt, und zwar die folgende:



Bestätigt sich diese Anschauung, so müfste dieser Körper von den Liebermann-Hofmann'schen Cedrireten zu trennen sein. *Op.*

---

[1] Ber. 31, 1334—1348.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 95484; Zusatz zum Patente Nr. 91508][1]). — Die Anthrachinonderivate (Nitro-, Halogen-, Hydroxyl- oder Sulfoderivate) besitzen allgemein die im Hauptpatente beschriebene Eigenschaft, durch Behandeln mit Sulfiden oder Polysulfiden der Alkalien in Baumwolle in kaltem Bade direct schwarz färbende Farbstoffe überzugehen. Gute Resultate liefern bei dieser Reaction Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Hexaoxyanthrachinon, Anthrachinonmonosulfosäure, Anthrachinon-β- und Anthrachinon-α-disulfosäure, β-Nitroalizarin und β-Dibromanthrachinon. Das Anthrachinon selbst reagirt schlecht. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Darstellung blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. [Engl. Pat. Nr. 16495][2]). — Die neuen blauen Farbstoffe entstehen durch Erhitzen von 1,4-Dinitroanthrachinon mit Schwefelsäure von 30 bis 40 Proc. Anhydridgehalt auf 120 bis 130° bei Gegenwart von Schwefel und Borsäure. Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure von 45 Proc. SO_3-Gehalt erhält man bei 140 bis 150° ein mehr röthlich-blau färbendes, auch in kaltem Wasser leicht lösliches Product. *Min.*

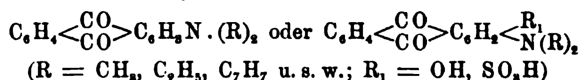
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon. [D. R.-P. Nr. 96197][3]). — Beim Behandeln von Dinitroanthrachinon mit Schwefelsesquioxyd oder mit einer Auflösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur entstehen in glatter Weise und mit guter Ausbeute statt der wasserlöslichen Farbstoffe des Patentes Nr. 6526 wasserunlösliche Farbstoffe, welche chromirte Wolle in schönen und reinen Nüancen anfärben. Die Bildung der Farbstoffe erfolgt bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure von 10 bis 50 Proc. Anhydridgehalt bei Temperaturen von 0 bis 100°. *Min.*

A. Haller und A. Guyot. Ueber die Darstellung und Eigenschaften der 3-Dialkylamidoanthrachinone[4]). — Erhitzt man Dimethylamidobenzoylbenzoësäure mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 175 bis 180°, so bildet sich neben Oxydationsproducten *Dimethylamidoanthrachinon*, $C_6H_4:(CO)_2:C_6H_3.N(CH_3)_2$, in einer Ausbeute von 35 bis 40 Proc. Die rothen,

[1]) Patentbl. 19, 76; auch Engl. Pat. Nr. 14918; Chemikerzeit. 22, 715. — [2]) Chemikerzeit. 22, 979. — [3]) Patentbl. 19, 230. — [4]) Compt. rend. 126, 1544—1546.

sublimirbaren Nadeln schmelzen bei 180°. Erhitzt man Dimethylamidobenzoylbenzoësäure mit 12 Thln. Schwefelsäure während einer halben Stunde auf 80°, so entsteht Dimethylamidoanthranol, $C_6H_4 : CH_2CO : C_6H_3N(CH_3)_2$, das, wie alle Anthranole, sich leicht zersetzt. Um das substituirte Anthrachinon zu erhalten, behandelt man in der Wärme die schwefelsaure Lösung des Anthranols mit Eisenchlorid vom spec. Gew. 1,30. Die Flüssigkeit färbt sich, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Dimethylamidooxanthranol, zunächst grün, wird dann farblos, und es scheidet sich darauf das Dimethylanthrachinon in rothen Nädelchen aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85 Proc. Aus der *Diäthylamidobenzoylbenzoësäure* läfst sich in analoger Weise das *Diäthylamidoanthrachinon*, $C_6H_4(CO)_2C_6H_3N(C_2H_5)_2$, darstellen. Krystallisirt man aus siedendem Toluol um, so erhält man rothe Blättchen vom Schmelzp. 162°. Aus den beiden Verbindungen lassen sich leicht Nitro-, Amido-, Sulfo- und Hydroxylderivate erhalten, von denen einige vielleicht technische Verwendung finden können. *Op.*

Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis. Paris (Haller et Guyot). Umwandlung der Amidobenzoylbenzoësäuren und der Oxyamidobenzoylbenzoësäuren in die entsprechenden Anthracenverbindungen. [Franz. Pat. Nr. 277610][1]). — Anthracenderivate von der Constitution



$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3N.(R)_2 \text{ oder } C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{R_1}_{N(R)_2}$$
$$(R = CH_3, C_2H_5, C_7H_7 \text{ u. s. w.}; R_1 = OH, SO_3H)$$

entstehen aus den Amidobenzoylbenzoësäuren durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 175° oder durch Reduction mit Zinn oder mit Natriumamalgam. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung von blauen, stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 98011; Zusatz zum Patente Nr. 95547][2]). — Aus den im Patente Nr. 93223 beschriebenen Monoanilidoleukooxanthrachinonen entstehen durch Oxydation Farbstoffe, welche direct chromgebeizte Wolle blau anfärben und durch Sulfuriren wasserlösliche Farbstoffe liefern. Beschrieben werden: Chinizarinmonoanilid aus dem Leukochinizarinmonoanilid und Bordeauxmonoanilid aus α-, β- und γ-Leukobordeauxmonoanilid. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Ueberführung von Amido- in Oxyanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 97688][3]). — Zur Ueberführung von

[1]) Chemikerzeit. 22, 1100. — [2]) Patentbl. 19, 538. — [3]) Daselbst, S. 501.

Amido- oder Amidooxyderivaten des Anthrachinons in die entsprechenden Oxyanthrachinone versetzt man die Lösung des Amidokörpers in concentrirter Schwefelsäure mit der berechneten Menge eines Nitrites oder Nitroschwefelsäure und erhitzt. Es wurden nach diesem Verfahren dargestellt: o-Oxyanthrachinon, Dioxyanthrachinon, o-Oxyanthrachinonsulfosäure, Purpurin und dessen Sulfosäure. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Darstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren. [Franz. Pat. Nr. 278979][1]. — Oxyanthrachinonsulfosäuren werden erhalten, wenn man die Lösung der Amidoanthrachinone in rauchender Schwefelsäure nach der Diazotirung auf 100 bis 130° erhitzt. Aus dem 1,5-Diamidoanthrachinon erhält man nach diesem Verfahren Anthrarufinsulfosäure, welche sich in Wasser mit röthlichgelber, in Natronlauge mit bläulichrother Farbe löst und ungebeizte Wolle gelb färbt. Aus dem 1,3-Diamidoanthrachinon erhält man Xanthopurpurinsulfosäure, aus dem 1,8-Diamidoanthrachinon entsteht eine Chrysazinsulfosäure. Das Monoamidoanthrachinon liefert eine Oxyanthrachinonsulfosäure. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren amidirter Alizarinfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 97637, Zusatz zum Patent Nr. 72204][2]. — Die im Hauptpatent beschriebenen amidirten Alizarinfarbstoffe liefern beim Erwärmen mit mäfsig starker rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade Sulfosäuren, die auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die Sulfosäuren der Polyoxyanthrachinonderivate entstehen. Die neuen Sulfosäuren sind in Wasser leicht löslich und können durch Aussalzen isolirt werden. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung neuer Derivate des Alizarins und seiner Analogen. [Zusatz zum Franz. Pat. Nr. 206564][3]. — Läfst man Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon bei Gegenwart von Borsäure einwirken, so kann man die bei der Darstellung des Hexaoxyanthrachinons intermediär sich bildenden, niedriger hydroxylirten Anthrachinone isoliren. Man erhält zunächst Anthrarufin neben geringen Mengen Chinizarin, als zweites Product ein Trioxyanthrachinon (Oxychrysazin?), dann Alizarinbordeaux und schliefslich Hexaoxyanthrachinon. Anthrarufin entsteht auch durch Einwirkung rauchender, starker Schwefelsäure auf Erythrooxyanthrachinon. *Min.*

---

[1] Chemikerzeit. 22, 1100. — [2] Patentbl. 19, 442—443. — [3] Chemikerzeit. 22, 892.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung neuer Alizarinderivate. [Zusatz zum Franz. Pat. Nr. 206564][1]). — Die Bildung der in dem Hauptpatent erwähnten Farbstoffe aus Oxyanthrachinon und starker, rauchender Schwefelsäure kann bei Gegenwart von Brom sehr beschleunigt werden. Aus Alizarin erhält man in dieser Weise ein bromirtes Polyoxyanthrachinon, welches ähnliche Nüancen wie Alizarinbordeaux färbt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Chinizarinhydrür. [D. R.-P. Nr. 95271, Zusatz zum Patent Nr. 89027][2]). — Das im Hauptpatent als Leukochinizarin II bezeichnete *Chinizarinhydrür* entsteht leicht und glatt durch Reduction der nach Patent Nr. 86150 aus 1 Mol. Purpurin und 1 Mol. einer aromatischen Base erhaltenen Producte. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 95494, IV. Zusatz zum Patent Nr. 91152][3]). — Die Reduction des Purpurins zu Leukochinizarin und die Condensation des letzteren zu den Leukoverbindungen der grünen Farbstoffe (vgl. das Hauptpatent) kann, wie die Darstellung von Leukochinizarin aus den Condensationsproducten von 1 Mol. Purpurin und 1 Mol. Alphylamin (vgl. das Patent Nr. 95271) in einer einzigen Operation ausgeführt werden. Man reducirt nach dem neuen Verfahren das Purpurin bezw. dessen Condensationsproducte mit 1 Mol. eines Alphylamins zunächst zu Leukochinizarin und condensirt dann mit aromatischen Aminen bei Gegenwart von Condensationsmitteln. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Darstellung von grünen, stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 95547][4]). — Aus den durch Condensation von Leukooxyanthrachinonen mit primären, aromatischen Aminen erhaltenen Leukoverbindungen (vgl. Patent Nr. 91152) erhält man durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung die entsprechenden, in dem Patent Nr. 91150 beschriebenen Farbstoffe. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Chinizaringrünsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 95625, V. Zusatz zum Patent Nr. 86150][5]). — Bei der

[1]) Chemikerzeit. 22, 979. — [2]) Patentbl. 19, 76. — [3]) Daselbst, S. 76. — [4]) Daselbst, S. 77. — [5]) Daselbst, S. 91.

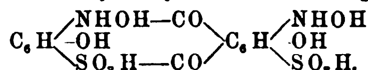
Condensation der Chinizarinsulfosäure mit p-Toluidin nach den Verfahren des Hauptpatentes erhält man einen reineren Farbstoff, wenn man die Chinizarinsulfosäure erst zur Leukoverbindung reducirt und den mit p-Toluidin erhaltenen Leukofarbstoff oxydirt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Anthrarufin.. [D. R.-P. Nr. 97674, VIII. Zusatz zum Patent Nr. 60855] [1]). — Anthrarufin entsteht als Zwischenproduct bei der Einwirkung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure auf Erythrooxyanthrachinon nach dem Patent Nr. 67063 und läfst sich leicht isoliren, wenn man die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure rechtzeitig unterbricht. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung neuer blauer Farbstoffe der Anthracenreihe. [Zusatz zum Franz. Pat. Nr. 266999] [2]). — Erhitzt man Paradinitroanthrarufin oder Paradinitrochrysazin mit neutralen oder sauren, schwefligsauren Salzen der Alkalien, so erhält man Paradiamidoanthrarufin- und Paradiamidochrysazindisulfosäuren. *Min.*

R. Schmidt, übertragen auf Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung eines Anthrarufinfarbstoffes. [Amer. Pat. Nr. 595349] [3]). — Durch Reduction der Dinitroanthrarufindisulfosäure mittelst Zinnchlorür und Salzsäure erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Wolle reinblau, mit Chrom gebeizte Wolle grünstichig blau färbt. Zur Darstellung der Dinitroanthrarufindisulfosäure behandelt man Anthrarufin mit Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt und nitrirt die gebildete Anthrarufinsulfosäure mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen aus Dinitroanthrarufin- bezw. -chrysazindisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 100137, II. Zusatz zum Patent Nr. 96364] [4]). — Bei der Behandlung der Dinitroanthrarufin- bezw. -chrysazindisulfosäure mit der nur 8 At. Wasserstoff entsprechenden Menge Reductionsmittel entstehen schön krystallisirende Dihydroxylaminverbindungen von der Formel

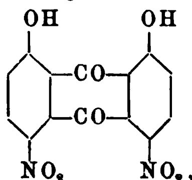


[1]) Patentbl. 19, 440. — [2]) Chemikerzeit. 22, 892; vgl. auch diesen JB., S. 2037. — [3]) Chemikerzeit. 22, 363. — [4]) Patentbl. 19, 910; vgl. auch das vorangehende Referat.

Die neuen Farbstoffe färben sowohl ungebeizte Wolle in saurem Bade als auch chromirte Wolle in blauen bezw. in blaugrünen Nüancen an; sie liefern durch Reduction die in den Patenten Nr. 99364 und 100136 beschriebene Diamidoanthrarufin- bezw. -chrysazindisulfosäure und gehen bei der Oxydation in die ursprünglichen Dinitroverbindungen über. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufinsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 96364] [1]). — Durch Erwärmen des Anthrarufins mit rauchender Schwefelsäure, Behandeln mit Nitrirsäure und darauf folgende Reduction in saurer oder alkalischer Lösung erhält man eine Diamidoanthrarufindisulfosäure, welche auf ungebeizter Wolle in saurem Bade sehr klare, feurige Nüancen liefert und sich durch gutes Egalisirungsvermögen auszeichnet. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit blauer, in verdünnter Natronlauge mit grünstichig blauer Farbe; in kaltem Alkohol und Eisessig ist er unlöslich. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Dinitrochrysazin. [D. R.-P. Nr. 98639] [2]). — *p-Dinitrochrysazin*,



entsteht, wenn man eine Lösung von Chrysazin in concentrirter Schwefelsäure mit 2 Mol. Salpetersäure behandelt. *Min.*

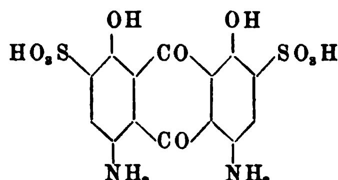
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus p-Dinitrochrysazin. [D. R.-P. Nr. 100438] [3]). — Das p-Dinitrochrysazin des Patentes Nr. 98639 [4]) liefert bei der Reduction in saurer oder in alkalischer Lösung *p-Diamidochrysazin*, welches violette Flocken bildet und sich in Alkalien mit grünblauer Farbe löst; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Borsäure gelbroth. Das Diamidochrysazin färbt ungebeizte Baumwolle in röthlichblauen, chromgebeizte Wolle hingegen in grünlichblauen Tönen an. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines blauen Wollfarbstoffes aus Chrys-

---

[1]) Patentbl. 19, 253. — [2]) Daselbst, S. 628. — [3]) Daselbst, S. 910. — [4]) Vgl. das vorhergehende Referat.

azin. [D. R.-P. Nr. 100136, Zusatz zum Patent Nr. 96364][1]). — Durch Sulfuriren, Nitriren und Reduciren des Chrysazins entsteht eine *Diamidochrysazindisulfosäure*, welcher wahrscheinlich die Constitution



zukommt. Der neue Farbstoff färbt ebenso wie die Diamidoanthrarufindisulfosäure des Hauptpatentes animalische Fasern in saurem Bade in klaren und lichtechten blauen Nüancen an. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung neuer blauer Farbstoffe der Anthracenreihe. [Franz. Pat. Nr. 266999][2]). — Aus dem p-Diamidochrysazin und p-Diamidoanthrarufin erhält man Mono- und Disulfosäuren, welche Wolle ohne Beize in blauen, sehr lichtechten Tönen färben. Die OH- und NH_2-Gruppen stehen in diesen Farbstoffen zu einander stets in p-Stellung. Die Monosulfosäuren entstehen direct durch Sulfuriren des Diamidochrysazins und Diamidoanthrarufins. Zur Darstellung der Disulfosäuren werden zuerst die Disulfosäuren des Anthrarufins oder des Chrysazins hergestellt, diese dann dinitrirt und reducirt. p-Diamidoanthrarufindisulfosäure ist leicht in Wasser mit rein blauer Farbe löslich und liefert auf mit Chrom gebeizter Wolle und Baumwolle grünblaue Färbungen. Diamidoanthrarufinmonosulfosäure ist wenig löslich in Wasser und färbt Wolle direct blau, gebeizte Wolle grünblau. *Min.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Paris. Darstellung beizenfärbender, wasserlöslicher Farbstoffe, die sich von der Anthraflavinsäure und der Isoanthraflavinsäure ableiten. [Franz. Pat. Nr. 275993][3]). — Durch Sulfirung von Anthraflavinsäure mit rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt bei 110 bis 120° entsteht eine Anthraflavindisulfosäure, welche bei der Nitrirung in schwefelsaurer Lösung ein Dinitroderivat liefert. Aus letzterem erhält man durch Reduction Diamidoanthraflavindisulfosäure. In analoger Weise wird die Diamidoisoanthraflavindisulfosäure dargestellt. Durch Behandeln

[1]) Patentbl. 19, 910; vgl. auch das inhaltlich gleiche Amer. Pat. Nr. 595350, Chemikerzeit. 22, 363, sowie das folgende Referat. — [2]) Chemikerzeit. 22, 82. — [3]) Daselbst, S. 781.

dieser Diamidosäuren mit Oxydationsmitteln (Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Chromate, Persulfate u. s. w.) werden die Amidogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt. Die aus der Diamidoanthraflavindisulfosäure erhaltene Tetraoxyanthrachinondisulfosäure liefert, in saurem Bade auf Wolle gefärbt, mit Alaun ein Blauroth und mit Fluorchrom ein klares, walk- und lichtechtes Violett. Die Lacke aus der entsprechenden isomeren Tetraoxyanthrachinondisulfosäure (aus Isoanthraflavinsäure) sind im Allgemeinen etwas rothstichiger als die der ersteren Oxyanthrachinondisulfosäure. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodisulfoanthraflavinsäure. [D. R.-P. Nr. 99874] [1]). — Zur Darstellung der *Dinitrodisulfoanthraflavinsäure* erhitzt man 10 Thle. Anthraflavinsäure mit 80 bis 100 Thln. Oleum (10 bis 20 Proc. SO_3) auf 100 bis bis 120°, läfst nach dem Erkalten 2 Mol. Salpetersäure (am besten Nitrirsäure) unter Kühlung zufliefsen und erwärmt kurze Zeit auf 40 bis 60°. Die schwefelsaure Lösung wird in Wasser gegossen, filtrirt und ausgesalzen. Das neutrale Kaliumsalz der Dinitrodisulfosäure, $C_{14}H_2O_2(OK)_2(SO_3K)_2(NO_2)_2$, bildet rothe Nadeln, das saure Kaliumsalz, $C_{14}H_2O_2(OH)_2(SO_3K)_2(NO_2)_2$, orangegelbe Nadeln. Die freie Säure ist in Wasser mit braungelber Farbe leicht löslich; die Farbe schlägt auf Alkalizusatz in Grüngelb um. Die als Zwischenproduct entstehende *Disulfoanthraflavinsäure* giebt ein schön krystallisirendes, saures Kaliumsalz, $C_{14}H_4O_2(OH)_2(SO_3K)_2$. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diamidodisulfoanthraflavinsäure. [D. R.-P. Nr. 99611] [2]). — Die *Diamidodisulfoanthraflavinsäure* entsteht durch Reduction der Dinitrodisulfoanthraflavinsäure des Patentes Nr. 99874 [3]); sie ist ein Säure- und Beizenfarbstoff, färbt Wolle in saurem Bade in feurig gelbstichigrother Nüance an und zieht auf chromgebeizte Wolle in bordeauxrothen Tönen. Die mit Fluorchrom entwickelte Färbung zeichnet sich durch ihre schöne blaurothe Nüance aus. Durch Oxydation der Diamidosäure erhält man einen werthvollen Beizenfarbstoff. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diamidoisoanthra-

[1]) Patentbl. 19, 831—832. — [2]) Daselbst, S. 874. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat.

flavindisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 99612][1]). — Zur Darstellung der *Diamidoisoanthraflavinsäure* wird Isoanthraflavinsäure mit Oleum auf 110 bis 120° erhitzt, die erhaltene Disulfosäure mit Salpetersäure nitrirt und die Dinitrodisulfosäure mit Zinnchlorür reducirt. Die Diamidosäure ist sowohl Säure- als Beizenfarbstoff und geht durch Oxydation in eine Tetraoxyanthrachinondisulfosäure über. Sie färbt Wolle im sauren Bade in gelbstichigrother Nüance, die durch nachträgliche Behandlung mit Fluorchrom in Blauroth übergeht. Auf Chromweinsteinbeize zieht der Farbstoff in bordeauxrothen Tönen. *Min.*

R. Schmidt, übertragen auf Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung eines blauschwarzen Alizarinfarbstoffes. [Amer. Pat. Nr. 599425][2]). — Neue Alizarinfarbstoffe entstehen durch Condensation von Purpurin mit Anilin, Toluidin und ähnlichen Basen, eventuell unter Zusatz von Borsäure und Sulfirung des erhaltenen Condensationsproductes. Die Farbstoffe lösen sich in Wasser mit violetter Farbe, färben mit Chrom gebeizte Wolle blaugrau bis blauschwarz und spalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. den Anilinrest und die Sulfogruppe ab. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitrodibromanthrachryson. [D. R.-P. Nr. 97287][3]). — Durch Reduction des Dinitroanthrachrysondibromids der Patente Nr. 77179 und 78642 entstehen Beizenfarbstoffe von geringer Echtheit, die durch Kochen mit kohlensauren oder fixen Alkalien bezw. alkalischen Erden werthvolle blaue und braune Farbstoffe liefern. Der blaue Farbstoff ist in Alkohol wenig löslich, in Aether, Benzol und Aceton unlöslich; er löst sich in Eisessig mit violetter, in Wasser, concentrirter Schwefelsäure und verdünntem Alkali mit blauer Farbe. Der braune Farbstoff löst sich in Wasser und verdünntem Alkali mit brauner Farbe. *Min.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Paris. Darstellung von Farbstoffen, welche sich vom Tetranitroanthrachryson ableiten. [Franz. Pat. Nr. 277366][4]). — Durch Erhitzen der wässerigen Lösung des Tetranitroanthrachrysons mit aromatischen Amidoverbindungen entstehen unter Austausch der Nitrogruppen gegen die aromatischen Basenreste werthvolle Farbstoffe. Das aus Tetranitroanthrachryson und Anilin unter Zusatz von

---

[1]) Patentbl. 19, 834. — [2]) Chemikerzeit. 22, 363. — [3]) Patentbl. 19, 442. — [4]) Chemikerzeit. 22, 939.

Natriumcarbonat gewonnene Product färbt die mit Chrom gebeizte Wolle blauschwarz. Auch die aus o-Toluidin, p-Toluidin und p-Amidophenol erhältlichen Producte färben blauschwarze Nüancen. Der Farbstoff aus o-Amidophenol färbt grüne, der aus 1,2,4-Toluylendiamin schwarze Töne. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Dichloranthrachrysondisulfosäure und primären aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 99078][1]). — Durch Erhitzen der durch Einwirkung von Chlor auf Anthrachrysondisulfosäure in heifser, wässeriger Lösung entstehenden Dichloranthrachrysondisulfosäure mit 2 Mol. Anilin oder o-Amidophenol in wässeriger Lösung entstehen Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle in echten Nüancen anfärben. *Min.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Paris. Darstellung neuer Alizarinfarbstoffe. [Franz. Pat. Nr. 270387][2]). — Durch Chlorirung von Anthrachrysondisulfosäure in warmer, wässeriger Lösung entsteht die *Dichloranthrachrysondisulfosäure*, welche beim Erhitzen mit aromatischen Aminen, mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels oder Condensationsmittels, leicht ihre Halogenatome gegen aromatische Amidoreste austauscht und werthvolle Farbstoffe liefert. Die neuen Producte färben mit Chrom gebeizte Wolle in echten Tönen oder können auch im sauren Bade fixirt und mit Fluorchrom entwickelt werden. Der aus Anilin erhaltene Farbstoff krystallisirt aus heifser, verdünnter Essigsäure in feinen Nädelchen. Aus m-Xylidin bei Gegenwart von Borsäure bei Wasserbadtemperatur entsteht ein blauer, aus o-Amidophenol unter Zusatz von Natriumacetat ein grüner Farbstoff. Analoge Producte, welche auf chromgebeizter Wolle braune, grüne und blaue bis schwarze Töne färben, werden aus Toluidin, anderen Amidophenolen, Amidophenolalkyläthern, Diaminen, Amidobenzoësäuren, Amidooxybenzoësäuren, Amidosulfosäuren, alkylirten Diaminen und Amidodimethylanilinthiosulfosäuren erhalten. *Min.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Anilin, Paris. Darstellung neuer Alizarinfarbstoffe. [Franz. Zusatz-Pat. zu Nr. 270387][3]). — Man kann die durch Condensation von Dichloranthrachrysondisulfosäure mit aromatischen Aminen nach dem Verfahren des Franz. Pat. Nr. 270387 gewonnenen Farbstoffe auch durch Erhitzen der Dinitroanthrachrysondisulfosäure mit

---

[1]) Patentbl. 19, 693. — [2]) Chemikerzeit. 22, 273—274. — [3]) Daselbst, S. 606—607; vgl. auch vorstehendes Referat.

aromatischen Aminen in wässeriger Lösung darstellen. Die so gewonnenen Farbstoffe sind mit den Producten identisch, die man aus Dichloranthrachrysondisulfosäure erhält, da in dem einen Falle die Nitrogruppen, in dem anderen Falle die Chloratome gegen den Aminrest ausgetauscht werden. Der aus dinitrochrysondisulfosaurem Natrium und o-Amidophenol bei Gegenwart von Natriumacetat erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade nach vorheriger Chromirung grün. *Min.*

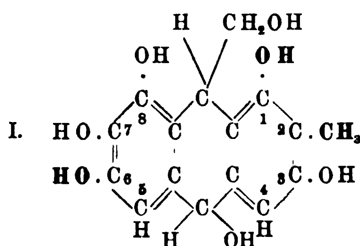
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung violetter bis blauer wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 96059] [1]). — Werden die nach dem Verfahren der Patente Nr. 6526 und 87729 erhaltenen blauen Beizenfarbstoffe, bezw. die darin enthaltenen Polyoxyanthrachinonsulfosäuren zweckmäfsig in Form ihrer Ester mit Phenolen, Phenolcarbonsäuren oder Derivaten derselben condensirt, so entstehen neue wasserlösliche Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle im sauren Bade mit violetten bis blauen Tönen anfärben. Die Ausgangsfarbstoffe werden am besten in Form ihrer Schwefelsäure- oder Borsäureester angewandt. *Min.*

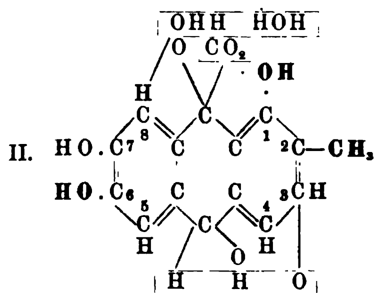
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von bromhaltigen Polyoxyanthrachinonen und Schwefelsäureäthern derselben. [D. R.-P. Nr. 99314, IX. Zusatz zum Patent Nr. 60855] [2]). — Läfst man hochprocentige, rauchende Schwefelsäure auf Oxyanthrachinone bei Gegenwart von Brom einwirken, so verläuft die Reaction schneller, als wenn nach Patent Nr. 60855 mit Schwefelsäure allein gearbeitet wird. Aus den gebildeten Schwefelsäureäthern erhält man durch Kochen mit Natronlauge oder verdünnten Säuren oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 160 bis 180° bromhaltige Polyoxyanthrachinone, welche chromgebeizte Wolle meist in rein blauen Nüancen anfärben. *Min.*

A. Tschirch. Die Oxymethylanthrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel [3]). — Die vom Verfasser modificirte Bornträger'sche Aloëprobe ist als eine Gruppenreaction für Oxymethylanthrachinone (Chrysophansäure, Emodin, Morindon und Aloëxanthin) zu betrachten. *Aloëemodin*, $C_{15}H_{10}O_5$ (Darstellung aus Barbadosaloë, vgl. das Original), ist ein Trioxy-

[1]) Patentbl. 19, 252; vgl. auch Franz. Pat. Nr. 269428; Chemikerzeit. 22, 892. — [2]) Patentbl. 19, 816. — [3]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 174—209; Ref. Chem. Centr. 69, II, 211—212.

methylanthrachinon, krystallisirt aus siedendem Alkohol in orangerothen Nadeln vom Schmelzp. 260°, sublimirt im Wasserstoffstrom ebenfalls in orangerothen Nadeln und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Durch Einleiten eines CO_2-freien Luftstromes durch die Lösung von reinem Barbaloin in 1 proc. Kalilauge erhält man ein *Emodin* vom Schmelzp. 211°. — ***Barbaloin***, $C_{16}H_{16}O_7$ — Aloin par excellence — (Formel vielleicht zu verdoppeln), wird aus dem Rohaloin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 70 proc. Alkohol erhalten. Das Handelsproduct enthält immer Emodin, welches durch Extraction mit Aether eliminirt wird. Das Barbaloin scheidet sich aus 70 proc. Alkohol als lichtgelbes Krystallpulver ab, krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser, schmilzt wasserfrei bei 147°, löst sich in Wasser, Alkohol, Aceton, Phenol und Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit blauer Farbe und grüner Fluorescenz; in trockenem Zustande ist es in Benzol, Aether, Petroläther und Chloroform unlöslich. Bei der Hydrolyse giebt das Aloin neben einer löslichen, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz *Alonigrin*, $C_{22}H_{18}O_8$, welches auch bei der Kalischmelze des Aloins entsteht und beim Behandeln mit Salpetersäure Chrysaminsäure (Tetranitrochrysazin) giebt. Barbaloin enthält keine Methoxylgruppen, bildet ein Tri- und Hexaacetylderivat und liefert bei der Zinkstaubdestillation neben Anthracen auch 2-Methylanthracen. Verfasser stellt für das Aloin die Formel I auf, in welcher die Stellung der fettgedruckten Gruppen sicher ist. Das Schema II veranschaulicht die Bildung des Emodins.





Socaloin, $C_{34}H_{38}O_{15} + 5\,H_2O$, unterscheidet sich von Barbaloin nur durch die Klunge'sche Cuprobarbaloinreaction. — Das *Nataloin*, $C_{36}H_{40}O_{15}$ (?), zeigt dagegen ein ganz verschiedenes Verhalten. Das noch nicht in reinem Zustande erhaltene *Capaloin* verhält sich dem Socaloin ähnlich und zeigt die Klunge'sche Reaction nicht. Aloëemodin, in Lösung gegeben, wirkt bei Menschen

in einer Dosis von 0,08 g purgirend. Die Natalaloë ist unwirksam, da sie kein Emodin enthält oder abspaltet. *Min.*

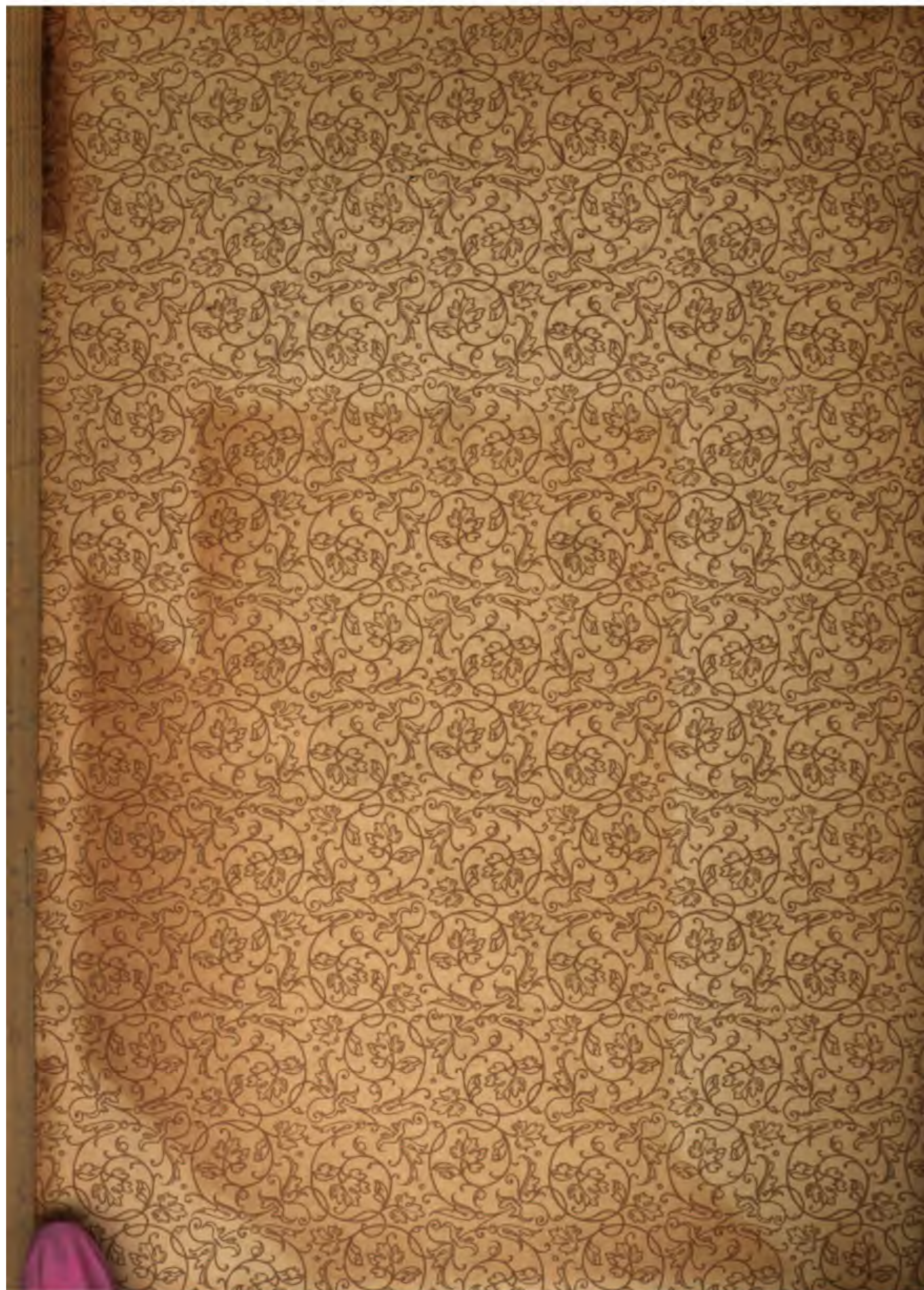
A. Tschirch. Versuch einer Theorie der organischen Abführmittel, welche Oxymethylanthrachinone enthalten [1]). — Durch die Bornträger'sche Reaction (Ausschütteln des wässerigen Extractes mit Benzol, der Benzollösung mit 5 proc. Ammoniak: rothe Färbung der ammoniakalischen Lösung) lassen sich in allen Abführmitteln, welche keine entzündlichen Nebenwirkungen hervorrufen, *Oxymethylanthrachinone* (z. B. *Chrysophansäure*, *Emodin*), bezw. Körper, welche Oxymethylanthrachinone abspalten (z. B. *Frangulin*, *Chrysophan*, *Chrysarobin*), nachweisen. Wahrscheinlich ist als *„ekkoprotikophore“*, d. h. die abführende Wirkung bedingende *Gruppe* der *Methylanthrachinonkern* oder allgemeiner ein Chinonkern bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxylgruppen und fetten Seitenketten zu betrachten. *Fa.*

O. Hesse. Notiz über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper [2]). — A. Tschirch [3]) giebt in einer Mittheilung über Oxymethylanthrachinone nachfolgende Zusammenstellung: Chrysophansäure, $C_{14}H_5O_2(CH_3)(OH)_2$, Schmelzp. 172°, Emodin, $C_{14}H_4O_2(CH_3)(OH)_3$, Schmelzp. 216, 245 und 250°, und Aloëxanthin, $C_{14}H_3O_2(CH_3)(OH)_4$, Schmelzp. 260 bis 265°. Verfasser [4]) hat nun vor mehreren Jahren über die Stoffe im chinesischen Rhabarber berichtet und folgende angeführt: Chrysophansäure, $C_{15}H_8O_2(OH)_2$, Emodin, $C_{15}H_7O_2(OH)_3$, und *Rheïn*, $C_{15}H_6O_2(OH)_4$. Den Schmelzpunkt der *Chrysophansäure* hatte Verfasser früher zu 178° angegeben, aus neueren Untersuchungen ergiebt sich jedoch, daſs derselbe bei 186 bis 188° liegt. Wasserfreies *Emodin* schmilzt bei 250°, mit 1 Mol. H_2O krystallisirt es in orangerothen, langen Nadeln. Für Rheïn ergab sich der Schmelzp. 262 bis 265°, und ist dasselbe offenbar nahe verwandt mit dem von Thorpe und W. Smith [5]) erhaltenen Aloxanthin (Aloëxanthin von Tschirch). Das aus Rumex nepalensis isolirte *Rumicin* vom Schmelzp. 186° ist reine Chrysophansäure, während das von Thaun [6]) untersuchte Rumicin höchstens Spuren dieser Säure enthalten kann. *Tr.*

P. Schröder. Untersuchung von Rhabarberwein und Rhabarberextract [7]). — Verfasser hat bei seinen Versuchen an den

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 237—244; Ref. Chem. Centr. 69, I, 303. — [2]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 244—245. — [3]) Daselbst, S. 180; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Pharm. J. [4] 1, 325. — [5]) Chem. Soc. J. 53, 171; JB. f. 1888, S. 2363. — [6]) Ann. Chem. 107, 324. — [7]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 7, 488—490.

genannten Präparaten die Menge des Chrysophans plus Chrysophansäure und Rheumgerbsäure plus Rheumsäure sowie Zucker bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die wässerige Lösung mit Bleiacetat versetzt. Der graugelbe Bleiniederschlag enthielt die Rheumgerbsäure, Rheumsäure und Phaeoretin an Blei gebunden, während in der gelben Flüssigkeit Chrysophan und Chrysophansäure enthalten sind. Der Niederschlag wurde mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und der Abdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges wieder mit Wasser ausgezogen. Das Wasserlösliche ist Chrysophan oder Chrysophansäure, das Unlösliche besteht aus Spuren von Phaeoretin, die durch Rhabarberzucker in Lösung gehen. Die vereinigten wässerigen Filtrate wurden dann so lange mit gereinigter Thierkohle geschüttelt, bis die Kohle alles Färbende (Chrysophan und Chrysophansäure) aufgenommen hatte, dann wurde die Kohle abfiltrirt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis alles Blei ausgewaschen war. Die Kohle wird hierauf mit heifsem Alkohol, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, ausgezogen, der Alkohol verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol aufgenommen, die Lösung eingedampft, der Rückstand bei 80° getrocknet und schliefslich gewogen. Der Durchschnitt von fünf Proben von Tinct. Rhei vinosa ergab 0,14 Proc. Chrysophan und Chrysophansäure. Die Rheumgerbsäure und ihr Zersetzungsproduct, die Rheumsäure, wurden aus dem Bleiniederschlag durch Zerlegen mit H_2S gewonnen. Der Durchschnitt von fünf Proben ergab 0,46 Proc. Nach derselben Methode wurde auch Rhabarberextract untersucht. Als Durchschnitt von fünf Proben ergab sich 2,16 Proc. Chrysophan und Chrysophansäure, sowie 13,48 Proc. Rheumgerbsäure plus Rheumsäure. *Tr.*




UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06523 0339